

Zur Thermodynamik des Systems Wasser—Triäthylamin¹.

Von
F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Das System Wasser(1)—Triäthylamin zeigt nahe unterhalb seines kritischen Lösungspunktes (18,4° C; $x_1^2 \approx 0,93$; $v_1 \approx 0,63$) eine erhebliche exotherme Mischungsenthalpie ΔH sowie eine starke Abweichung ΔG_{Zusatz} der freien Mischungsenthalpie ΔG vom Idealwert ΔG_{id} , wobei ΔG_{Zusatz} zudem gegenüber ΔH verschiedenes Vorzeichen besitzt. Dieses eigenartige Verhalten machte eine thermodynamische Untersuchung wünschenswert. In der Literatur liegen Messungen folgender Größen vor: Mischungsbereich^{3, 4}; Dichte und Viskosität⁵ bei 15° C für $x_1 = 0,65 - 1$; Total- und Partialdampfdrucke^{4, 6} bei 0° C für $x_1 = 0,81 - 1$; bei 13° C für $x_1 = 0,42 - 1$; bei 16° C für $x_1 = 0,37 - 1$ und bei 18° C für $x_1 = 0,13 - 1$.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren:

1. Die komplizierten *Totaldruckkurven* dieses Systems a) durch eigene *Messungen* zu überprüfen und zu ergänzen und b) aus ihnen

¹ Wesentliche Teile der Abschnitte 1 und 2 dieser Arbeit finden sich in der am 22. 9. 1950 der Philosophischen Fakultät der Universität Wien eingereichten Dissertation *F. Kohler*.

² x_1 bezeichnet den *Molenbruch* der Komponente 1, während der *Volumbruch*, der wegen des großen Unterschiedes $V_1 = 18$ und $V_2 = 139$ [cm³/Mol] des besseren Überblickes halber zu charakteristischen Molverhältnissen hinzugesetzt werden soll, mit v_i bezeichnet wird.

³ *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **26**, 459 (1898). Vgl. auch *J. P. Kuenen*, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, S. 155 und 162f. Leipzig. 1906.

⁴ *L. D. Roberts* und *J. E. Mayer*, J. chem. Physics **9**, 852 (1941).

⁵ *D. E. Tsakalotos*, Z. physik. Chem. **68**, 36 (1909).

⁶ Die Dampfdruckmessungen von *R. T. Lattey*, J. chem. Soc. London **91**, 1959 (1907), sind zu ungenau.

mit einem bisher wenig beachteten Rechenverfahren die *Partialdrucke* zu ermitteln;

2. mit Hilfe der so errechneten *Partialdrucke* die *thermodynamischen Funktionen* des Systems zu gewinnen;

3. eine von *Eyring* und Mitarbeiter⁷ aufgestellte *Beziehung* zwischen *Viskosität* und *thermodynamischen Funktionen des Systems* zu prüfen. —

1a. Messungen der *Totaldrucke* des Systems Wasser(1)—Triäthylamin bei 0, 10 und 18° C über den ganzen *Mischungsbereich*.

Die Messung der *Totaldrucke* erfolgte wie früher⁸, wobei wegen der niederen *Dampfdrucke* durchwegs das l. c. beschriebene *Quecksilber-Öl-Übersetzungsmanometer* verwendet wurde; die *Fehlergrenze* beträgt $\pm 0,5$ Torr. Die *Konzentrationen* wurden *refraktometrisch* mit Hilfe folgender *Eichwerte* bestimmt:

x_1	0,0	0,037	0,071	0,223	0,365	0,605
n_D (18°)..	1,40123	1,40181	1,40230	1,40406	1,40525	1,40319
x_1	0,836	0,885	0,955	0,983	1	
n_D (16°)..	1,38945	1,38147	1,36120	1,34660	1,33320	

Die *Brechungszahlen* der wasserreichen Gemische wurden bei 16° C gemessen, um *Inhomogenitäten* durch *Entmischung* an der doch etwas wärmeren *Trogwand* des *Refraktometers* sicher zu vermeiden. Die *Fehler* der *Konzentrationsbestimmung* bedingen einen *Fehler* in x von $\pm 0,005$ auf der triäthylaminreichen Seite und von $\pm 0,001$ auf der wasserreichen Seite; der durch diese *Unsicherheiten* verursachte *Fehler* im *Dampfdruck* beträgt maximal $\pm 0,15$ Torr.

Die Messungen der *Totaldrucke* zeigt *Tabelle 1* und *Abb. 1*.

Tabelle 1. Die *Totaldrucke* des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in Torr).

x_1	0,0	0,090	0,136	0,260	0,320	0,615	0,840	0,909	0,968	1
0° C	19,05	—	20,10	20,10	20,45	19,10	17,10	16,55	14,65	4,80
10° C	32,85	36,05	36,30	36,65	36,65	35,40	33,65	33,50	31,90	9,70
18° C	49,15	55,05	55,95	56,45	56,80	55,40	54,40	55,15	54,35	16,10

⁷ S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. New York. 1941. — R. E. Powell, W. E. Roseveare und H. Eyring, *Ind. Engng. Chem.* **33**, 430 (1941). — Vgl. auch N. L. Balazs, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 412 (1951).

⁸ H. Tschamler und F. Kohler, *Mh. Chem.* **81**, 463 (1950). — L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, *Mh. Chem.* **82**, 63 (1951).

Eine sehr eigenartige Form hat die Totaldruckkurve bei 18° C, unmittelbar unterhalb des Entmischungsgebietes. Sie besitzt ein *Maximum*, das heißt ein positives Azeotrop, dessen $x_1 \simeq 0,25$ ($v_1 \simeq 0,04$) später noch besonders festgelegt werden wird; zu größeren x_1 -Werten verläuft sie zunächst sehr flach konkav gegen die x -Achse und *ganz langsam fallend*. Da aber die Totalkurve bei der nur um 0,4° C höher liegenden kritischen Lösungstemperatur am kritischen Punkt $x_1 \simeq 0,93$ ($v_1 \simeq 0,63$) eine *horizontale* Tangente — hier also notwendig eine *Wendetangente* —

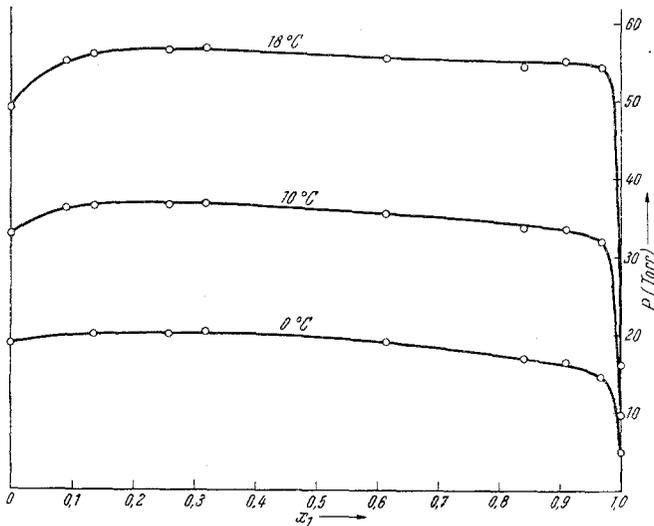


Abb. 1. Messungen der Totaldrucke bei 0, 10 und 18° C.

haben *muß*, ist ein sich diesem Verhalten eng annähernder Verlauf in der Nähe dieser Konzentration auch für die 18,0°-Isotherme anzunehmen; das heißt, die Totalkurve zeigt bei $x_1 = 0,93$ vor dem steilen Abfall zu $x_1 = 1$ eine deutliche „Schulter“ und gehört damit zu dem von *A. Marshall*⁹ in seiner ausgezeichneten und offenbar wenig beachteten Zusammenstellung als III D bezeichneten Typ, der in der Nähe von Entmischungspunkten vorkommen kann und ein Maximum und zwei Wendepunkte besitzt. Wenn auch unsere Meßgenauigkeit nicht hinreicht, um die dreifache Krümmung der Kurve allein aus Totaldruckmessungen sicherzustellen, soll schon hier darauf verwiesen werden, daß ihre numerische Zerlegung in Partialkurven stark für den Typ III D spricht, um so mehr, als diese Zerlegung vom angenommenen Verlauf der Totalkurve recht empfindlich abhängt. Die starke Abflachung dieser

⁹ J. chem. Soc. London 89, 1350 (1906); leider muß vor Druckfehlern vor allem in Table II, S. 1359, gewarnt werden.

bisher selten gefundenen, theoretisch aber keineswegs unzulässigen Kurvenform hat offenbar *L. D. Roberts* und *J. E. Mayer*⁴ zu der — hiernach unnötigen — Annahme einer anormalen Umwandlung erster Ordnung verleitet. Über 10° zu 0° wird die erwähnte Schulter der Totalkurve immer flacher, die Richtungen der beiden Wendetangenten nähern sich immer mehr; die Kurve geht schließlich in den einfach gekrümmten Typ III C mit einem — hier sehr flachen — Maximum über.

1 b. Die Berechnung der Partialdrucke aus den gemessenen Totaldrucken.

Solange man auf alle Stoffe in der Gasphase die idealen Gasgesetze, speziell für den Totaldruck das *Daltonsche* Gesetz anwenden darf, sind die Partialdrucke bei Kenntnis der Totaldrucke mit Hilfe der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung bestimmbar. Die Ermittlung der Partialdrucke durch Integration dieser Gleichung ist allerdings dadurch erschwert, daß für p als $f(x)$ von vornherein keine bestimmte geschlossene Funktion angegeben werden kann.

Praktisch kommen für unsere Aufgabe folgende drei Verfahren in Betracht:

- a) Man probiert bestimmte analytische Funktionen aus, in p wenigstens näherungsweise als $f(x)$ darzustellen;
- b) man führt die Integration graphisch aus;
- c) man benützt numerische Integrationsmethoden.

Grundsätzliche theoretische Bedenken gegen das erste Verfahren, das z. B. *A. Musil* und *E. Schramke*¹⁰ verwendeten, wurden bereits an anderer Stelle¹¹ vorgebracht; praktisch liegt sein Hauptnachteil wohl darin, daß die Näherung, mit der eine einzelne Partialdruckkurve erhalten wird, schlechter sein kann als es aus der Summenkurve, der Totaldruckkurve, ersichtlich ist. Bei den graphischen Methoden¹² ist eine gewisse Willkür bei dem Abnehmen der Tangenten schwer abzuschließen. Deswegen wurden die Partialkurven in vorliegender Arbeit durch *numerische Integration* ermittelt, die sich hier als recht geeignet erwiesen hat.

Hierbei geht man von der bekannten Umformung (1) der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung aus, bei der nur die Gültigkeit der idealen Gasgesetze für die Gasphase vorausgesetzt wird

¹⁰ Acta phys. Austr. 3, 137, 309 (1950).

¹¹ *L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer* und *F. Kohler*, Mh. Chem. 81, 551 (1950).

¹² Vgl. *E. Bose*, Physik. Z. 8, 353 (1907). — *A. F. Orlicek*, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 86 (1949).

$$dy = \frac{y(1-y)}{(y-x)P} \cdot dP. \quad (1)$$

y ... Molenbruch in der Gasphase
 x ... Molenbruch in der Flüssigkeit
 P ... Totaldruck

Da bei Kenntnis der Totaldruckkurve das zu jedem P zugehörige x sofort angegeben werden kann, ist dies eine Differentialgleichung des Typus:

$$dy = f(y, P) dP. \quad (1a)$$

Bei deren numerischer Integration handelt es sich nun darum, ausgehend von Anfangswerten y_0, P_0 , weitere Punkte des Integrals zu berechnen, es stückweise aufzubauen. Dabei hat man zunächst, um einen weiteren Punkt zu finden, die Änderung k zu berechnen, die y erfährt, wenn P sich um einen Wert h ändert. Über diese Änderung k gibt, die Existenz der $(n+1)$ -ten Ableitung von f vorausgesetzt, die *Taylor*sche Reihe Auskunft:

$$k = \frac{dy}{dP} \cdot h + \frac{d^2y}{dP^2} \cdot \frac{h^2}{2!} + \frac{d^3y}{dP^3} \cdot \frac{h^3}{3!} + \frac{d^4y}{dP^4} \cdot \frac{h^4}{4!} + \dots + \frac{d^ny}{dP^n} \cdot \frac{h^n}{n!} + R_n. \quad (2)$$

Über das Restglied R_n sind definierte Aussagen möglich, die ergeben, daß R_n unter sehr allgemeinen Voraussetzungen seinem Betrag nach sehr klein ist, so daß

$$k = \frac{dy}{dP} \cdot h + \frac{d^2y}{dP^2} \cdot \frac{h^2}{2!} + \dots + \frac{d^ny}{dP^n} \frac{h^n}{n!} \quad (2a)$$

als eine sehr gute Näherung angesehen werden kann¹³.

*C. Runge*¹⁴ hat zunächst 1895 Verfahren angegeben, die gestatten, k bis zu den Gliedern 2. oder 3. Ordnung in Übereinstimmung mit der *Taylor*schen Entwicklung zu berechnen; diese Verfahren wurden für die Ermittlung von Partialdrucken aus gemessenen Totaldrucken zuerst von *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnowsky*¹⁵ empfohlen und später von *N. Fontell*¹⁶ und *A. Niimi*¹⁷ verwendet. Eine weitere, bei praktisch gleichem Rechenaufwand leistungsfähigere Methode, bei der k bis zum Gliede 4. Ordnung in h mit der *Taylor*schen Entwicklung übereinstimmt, stammt von *Runge* und *Kutta*¹⁸, die ausdrücklich zeigten, daß eine

¹³ Vgl. *H. v. Mangold* und *K. Knopp*, Einführung in die höhere Mathematik, Bd. II, 6. Aufl., S. 109. Leipzig. 1932.

¹⁴ Math. Ann. 46, 167 (1895).

¹⁵ Z. anorg. allg. Chem. 218, 49 (1934).

¹⁶ Soc. Scient. Fennicae, Comm. Phys. Math. 8, 15 (1935).

¹⁷ Ann. Acad. Scient. Fennicae A 55, 8 (1940).

¹⁸ *C. Runge* und *H. Köning*, Vorlesungen über numerisches Rechnen, S. 286. Berlin. 1924.

weitere Approximation mit einfachen Mitteln nicht mehr allgemein ausführbar ist. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt. Die Berechnung von k erfolgt dabei nach dem Schema:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= f(y_0, P_0) dP, \\ l_2 &= f(y_0 + l_1/2, P_0 + dP/2) dP, \\ l_3 &= f(y_0 + l_2/2, P_0 + dP/2) dP, \\ l_4 &= f(y_0 + l_3, P_0 + dP) dP, \\ k &= 1/3 (l_1/2 + l_2 + l_3 + l_4/2). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Da es nicht möglich ist, von den singulären Punkten $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ selbst auszugehen¹⁹, müssen die Ausgangspunkte A durch Schätzung gewonnen werden, indem für die im Überschuß befindliche Komponente

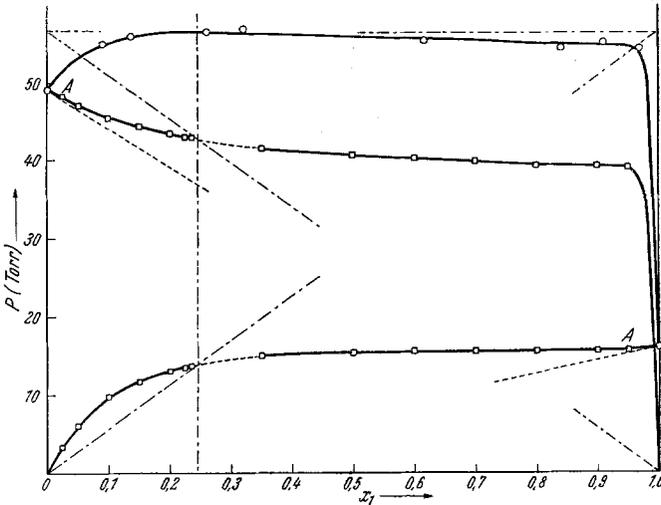


Abb. 2. Berechnete Partialdrücke bei 18° C.

eine kleine positive Abweichung vom *Raoult'schen* Gesetz angenommen wird²⁰. Für 18° C sind die Punkte A und die weiteren Integrationsintervalle in Abb. 2 wiedergegeben; es wurde von beiden Seiten bis zum azeotropen Punkt (ebenfalls einer singulären Stelle der Differentialgleichung) gerechnet. Die so gewonnenen Partialdrücke sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach *Runge* und *Kutta* beträgt der Fehler einer

¹⁹ *A. Huber*, Mh. Chem. **82**, 500 (1951), hat als erster neuerdings allgemein begründet, warum man immer in Richtung zunehmender Totaldrücke integrieren muß (l. c., S. 505, 508). Die praktische Erfahrung hatte uns schon früher die Notwendigkeit dieser Integrationsrichtung gelehrt.

²⁰ Wegen einer exakteren Festlegung der Anfangspunkte, die nur Sinn hat, wenn genügend viel Messungen im Bereiche der Randkonzentrationen vorliegen, vgl. *A. Niimi*, Anm. 17.

Tabelle 2. Die Partialdrucke des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in Torr).

x_1		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
p_1	$t = 0^\circ\text{C}$	0	2,6	3,7	4,05	4,15	4,2	4,25	4,3	4,4	4,5	4,8
	$t = 10^\circ\text{C}$	0	5,7	7,8	8,5	8,65	8,85	9,05	9,2	9,3	9,35	9,6
	$t = 18^\circ\text{C}$	0	9,7	13,1	14,55	15,2	15,4	15,5	15,55	15,6	15,6	16,1
p_2	$t = 0^\circ\text{C}$	19,1	17,5	16,45	16,0	15,6	15,2	14,65	14,0	13,1	12,2	0
	$t = 10^\circ\text{C}$	32,8	30,35	28,8	28,0	27,35	26,75	26,1	25,3	24,7	24,2	0
	$t = 18^\circ\text{C}$	49,1	45,5	43,4	42,0	41,15	40,7	40,3	39,8	39,5	39,3	0

mit doppelter Intervallbreite durchgeführten Rechnung das 16fache des Fehlers mit den ursprünglichen Intervallen; in unserem Falle ergeben sich hieraus für die ursprüngliche Rechnung Fehler weit unterhalb unserer experimentellen Unsicherheit. Außerdem zeigen die Enden der beiden Äste jeder Partialdruckkurve in der Gegend des azeotropen Punktes (vgl. Abb. 2) eine so schöne Übereinstimmung, daß die Fehler des Verfahrens selbst (einschließlich der Fehler in der Bestimmung der Anfangspunkte) weit geringer erscheinen als die Ungenauigkeit der experimentellen Totalkurve.

Als weiteres unabhängiges Kriterium auf die Zuverlässigkeit der gemessenen Totaldrucke und ihrer Interpretation durch eine dreifach gekrümmte Kurve diente die exakte *experimentelle Feststellung* der Konzentrationen der *Azeotrope* bei verschiedenen Drucken durch *Destillationsversuche*. Hierbei wurden bei jedem Versuch aus einem Kolben mit gut wirkendem Fraktionieraufsatz, der etwa 40 cem Gemisch enthielt, 6 Fraktionen zu je 2,5 cem langsam mit Rücklauf abdestilliert. Die Konzentrationen der Ausgangsmischung, der sechs Fraktionen und des Rückstandes konnten viskosimetrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ im Molenbruch ermittelt werden (die Viskositäten sind in Abschnitt 3 wiedergegeben); ihr Vergleich ergab eine gute Kontrolle des Verlaufes jeder Destillation und der Zuverlässigkeit der Bestimmung der Azeotropkonzentration. In Abb. 3 sind diese bei verschiedenen Drucken bestimmten Azeotropkonzentrationen zusammen mit denjenigen

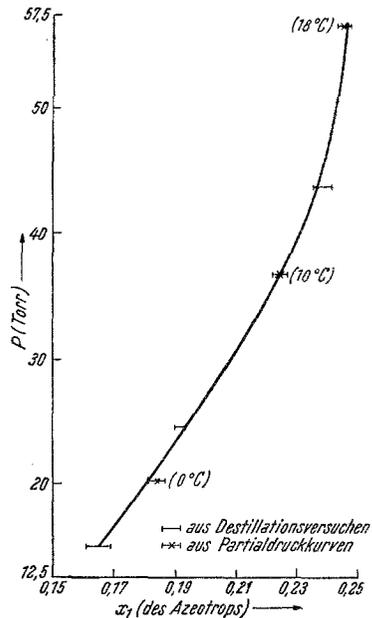


Abb. 3. Die Konzentrationen des Azeotrops bei verschiedenen Drucken; teilweise direkt experimentell, teilweise aus den Partialdruckkurven (Abb. 2) ermittelt.

aufgetragen, die durch die berechneten Partialdruckkurven gefordert werden, wobei wir — wie in Abb. 2 angedeutet — die einfache Konstruktion der Azeotropkonzentration nach *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*²¹ zu Hilfe nahmen. Die Intervallbreite entspricht hierbei der mutmaßlichen Fehlergrenze der Partialkurven bzw. den Konzentrationsschwankungen im Destillat. Die Übereinstimmung zwischen den einerseits experimentell ermittelten, andererseits aus den errechneten Partialkurven bestimmten Azeotropkonzentrationen ist so gut, als man es nur wünschen kann.

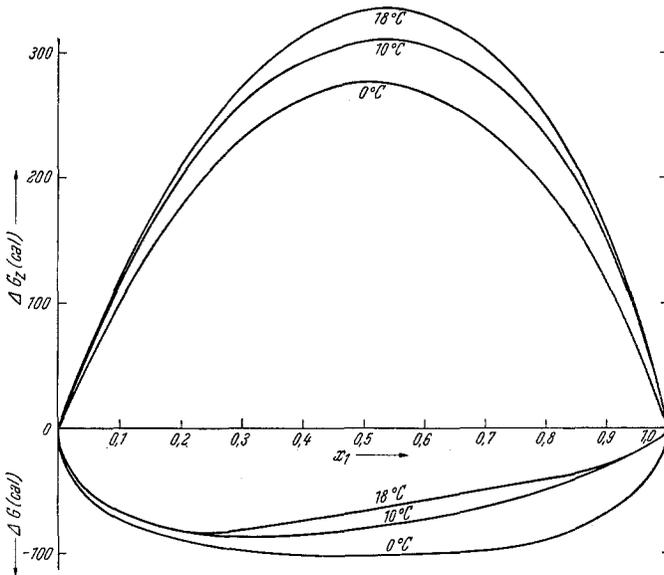


Abb. 4. ΔG , die gesamte freie Mischungsenthalpie, und ΔG_z , die freie Zusatzmischungsenthalpie bei 0, 10 und 18° C.

2. Das thermodynamische Verhalten des Systems Wasser(1)—Triäthylamin.

Tabelle 3 und Abb. 4 geben die aus den Partialdrücken berechneten Werte der freien Mischungsenthalpie ΔG und die Werte ihrer Differenz gegen den Idealwert, der freien Zusatzenthalpie ΔG_z . Über einen Mittelwert der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten wurden außerdem noch die Mischungsenthalpie ΔH und die Zusatzentropie ΔS_z für etwa 10° C berechnet. Bedenkt man die Kleinheit des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Aktivitätskoeffizienten maximal um wenige Zehntel schwanken, und die geringe Größe der Dampfdrucke,

²¹ Mh. Chem. 81, 791 (1950).

Tabelle 3. Die thermodynamischen Mischungsfunktionen des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in cal/Mol bzw. cal/grad · Mol bzw. cem/Mol).

x_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
ΔG (0°C)	0	-74,7	-94,6	-94,8	-101,0	-98,2	-96,9	-93,2	-89,8	-67,9	0
ΔG (10°)	0	-67,6	-82,0	-83,5	-85,8	-80,2	-71,0	-61,3	-49,0	-28,9	0
ΔG (18°)	0	-67,5	-81,5	-82,0	-74,2	-66,7	-58,2	-50,8	-40,7	-29,7	0
ΔG_z (0°C)	0	101,4	177,7	237,4	263,7	277,8	267,8	239,0	192,5	119,9	0
ΔG_z (10°)	0	115,0	200,3	260,8	292,2	309,5	307,0	283,0	233,3	153,7	0
ΔG_z (18°)	0	120,3	208,7	272,0	314,5	334,0	330,5	303,2	249,5	158,1	0
ΔH (10°)	0	-175	-282	-363	-484	-609	-668	-703	-644	-392	0
ΔS_z (10°)	0	-1,0	-1,7	-2,2	-2,7	-3,2	-3,4	-3,5	-3,1	-1,9	0
$-T \cdot \Delta S_z$	0	283	481	623	765	906	963	991	877	538	0
ΔV (10°)	0	-0,8	-1,55	-2,25	-2,6	-2,65	-2,65	-2,55	-2,25	-1,5	0
ΔV (18°)	0	-0,9	-1,75	-2,2	-2,45	-2,5	-2,4	-2,15	-1,8	-1,2	0

die selbst bei sorgfältigster experimenteller Arbeit einen verhältnismäßig großen relativen Fehler verursacht, so wird man den Werten von ΔH und ΔS_z keine sehr große Genauigkeit zuschreiben können. Doch geben sie sicher eine gute Orientierung. Die experimentelle Bestimmung von ΔH , die leider aus technischen Gründen noch nicht ausgeführt werden konnte, wird als weitere Prüfung auf die Verlässlichkeit der gemessenen Totaldrucke und der angewandten Berechnung der Partialdrucke nachgebracht werden. Die letzte Spalte der Tabelle 3 enthält schließlich die Volumänderung ΔV , die aus Dichtemessungen (mit *Sprengelschen* Pyknometern durchgeführt, Fehlergrenze in $\Delta V \pm 0,2$ cem) errechnet wurden.

Zunächst zum *Vorzeichen* der in Tabelle 3 wiedergegebenen thermodynamischen Funktionen: Daß ein sich bei Temperatursteigerung entmischendes System exotherm ist, und daß die Entmischung ausschließlich durch eine beträchtliche negative Zusatzentropie verursacht wird, ist selbstverständlich. Dem hohen Ordnungsgrad entspricht eine Volumkontraktion, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Nun zur Diskussion des *Absolutbetrages* der wiedergegebenen Größen: Hier ist sicher der große Wert von ΔH angesichts der Mischungslücke etwas überraschend; doch entspricht er größenordnungsmäßig den ΔH -Werten anderer Systeme, in denen eine Wasserstoffbrückenbindung bei der Mischung neu entsteht²².

²² Vgl. *H. Tschamler* und *H. Krischak*, *Mh. Chem.* **82**, 259 (1951) und *H. Krischak*, Dissertation Wien (1951).

Eine genauere Betrachtung soll der Maximalwert erfahren, den die freie Zusatzenthalpie $\Delta G_z = \Delta H - T \cdot \Delta S_z$ bei der kritischen Lösungstemperatur erreicht und der in unserem System etwa $+335$ cal/Mol beträgt. — Nach einer bekannten, zweifellos ziemlich groben Näherung von *J. H. Hildebrand*²³ sollte nämlich ΔG_z maximal nur den Wert $+300$ cal/Mol erreichen können, ehe Entmischung eintritt; im Sinne der — sicher nicht zutreffenden — *Hildebrandschen* Annahme $\Delta S_z = 0$ sollte weiterhin am Entmischungspunkt gelten: $\Delta H_{\max} = (\Delta G_z)_{\max} = +300$ cal/Mol. Tatsächlich fanden aber *H. Tschamler* und Mitarbeiter²⁴ an mehreren *oberen* kritischen Mischungspunkten, also an endothermen Systemen, experimentell erheblich höhere Maximalwerte von ΔH , nämlich stets Werte von etwa $+500$ cal/Mol. *W. Kuhn* und *P. Massini*²⁵ haben nun darauf aufmerksam gemacht, daß jede theoretische Betrachtung der dem Mischungsvorgang zwischen *A* und *B* zugrunde liegenden Einheitsreaktion: $(A - A) + (B - B) = 2(A - B)$, die nur den durch Änderung der *van der Waalsschen* Bindungen bedingten Energiebedarf in Rechnung stellt, zwar einen Näherungswert der *freien* Zusatzenergie (ΔF_z) bzw. *freien* Zusatzenthalpie (ΔG_z) liefert, daß indessen — auch bei idealer Vertauschbarkeit — für eine Berechnung von ΔH unbedingt noch ein endlicher Betrag an latenter Wärme $T \cdot \Delta S_z$ berücksichtigt werden muß, der hauptsächlich von den geänderten Bindungsverhältnissen und damit veränderten Entropiebeiträgen *zwischenmolekularer* Schwingungen stammt. *Kuhn* und *Massini* schätzen, daß dieser Betrag an latenter Wärme $T \cdot \Delta S_z$ ungefähr ebenso groß ist wie ΔG_z , das heißt aber: $\Delta G_z \cong T \cdot \Delta S_z$ und: $\Delta H \cong 2 \cdot \Delta G_z$. Damit erhält man auf Grund der oben angeführten Messungen für endotherme Systeme einen niedrigeren Maximalwert von ΔG_z als die *Hildebrandsche* Theorie ergibt, nämlich etwa 250 anstatt 300 cal/Mol. Diese Differenz kann man folgendermaßen verstehen: Nach *Hildebrand* entspricht die Zahl der zwischenmolekularen Bindungen zwischen den Molekülen *A* und *B* der idealen Vertauschbarkeit zwischen *A* und *B* ($\Delta S_z = 0!$), während in Wirklichkeit in *endothermen* Mischungen die zwischenmolekularen Bindungen zwischen Molekülen *ungleicher* Art weniger häufig sein werden als idealer Vertauschbarkeit entspricht; dieser Tatsache versucht ja auch die statistisch-mechanische Theorie streng regulärer Lösungen — in vorläufig wohl noch unvollkommener Weise — Rechnung zu tragen²⁶. Entsprechend muß man an *unteren* kritischen Mischungspunkten, also

²³ *J. H. Hildebrand* und *S. E. Wood*, J. chem. Physics **1**, 817 (1933).

²⁴ Vgl. *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948). — *H. Tschamler*, *F. Wettig* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 572 (1949).

²⁵ Helv. chim. Acta **33**, 737 (1950).

²⁶ *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, Statistische Thermodynamik, S. 358ff. Cambridge. 1949.

bei *exothermen* Systemen, Maximalwerte von ΔG_z über 300 cal/Mol erwarten, und es ist bemerkenswert, daß sich diese Erwartung im vorliegenden Fall als gerechtfertigt erweist.

Auf den *Gesamtverlauf* der partiellen molaren Größen näher einzugehen, erscheint verfrüht, da die vorliegenden Messungen das Gebiet der eigentlichen Randkonzentrationen noch nicht erfassen. Der Typ der Kurvenformen entspricht jedenfalls einer *stark unsymmetrischen* Lösung der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung, wie sie z. B. die Gleichung von *P. Flory*²⁷ darstellt. Doch besitzen die Werte sowohl der partiellen molaren Zusatzentropien, wie der freien Zusatzenthalpien unseres Systems das entgegengesetzte Vorzeichen, als sich — nach *Flory* — bei ausschließlicher Berücksichtigung der Verschiedenheit der Molvolumina der beiden Komponenten ergibt, so daß diese Grundannahme der *Flory*schen Rechnung hier sicher nicht maßgebend sein kann.

3. Die Viskosität der Mischung und ihr Verhältnis zu den thermodynamischen Funktionen.

Die besondere Eigenart unseres Systems: stark exothermes ΔH und deutlich endergones ΔG_z ermöglichte die Überprüfung einer Frage der neueren Theorie der Zähigkeit von Mischungen. Die Betrachtung des viskosen Fließens von Reinstoffen vom Standpunkt der *Eyrings*chen Theorie⁷ zur absoluten Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen führt nämlich zu folgendem Ausdruck für die Viskosität:

$$\ln \eta = \ln (h N_L / V) + \Delta F^* / R T, \quad (4)$$

worin h = Plancksche Konstante, R = Gaskonstante, N_L = Loschmidt'sche Zahl, V = Molvolumen, ΔF^* = freie Energie der Aktivierung des viskosen Fließens, T = absolute Temperatur ist. Gl. (4) hätte große praktische Bedeutung, könnte man über den Wert von ΔF^* genaue Aussagen machen. *Eyring* und Mitarbeiter fanden nun, daß bei einer großen Anzahl reiner Flüssigkeiten einschließlich Wasser das Verhältnis von ΔF^* zur Verdampfungsenergie ΔU_{vap} im Mittel 1/2,45 betrage und die Streuungen nicht sehr groß seien. Eine ähnliche Beziehung suchten sie für Mischungen aufzustellen; und zwar sollte man bei *idealen* Mischungen ΔF^* *additiv* aus den Werten der reinen Komponenten erhalten können, während bei *nicht-idealen* Mischungen ΔF^* vom additiven Wert um das — 1/2,45fache der *freien* Zusatz-Mischungs-Energie ΔF_z , *nicht* der gesamten Mischungsenergie ΔU , *abweichen* sollte. Hiernach sollte also gelten:

$$\text{bei reinen Flüssigkeiten: } \Delta F^* = U_{\text{vap}}/2,45; \quad (5)$$

$$\text{bei Mischungen: } \Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}} = -\Delta F_z/2,45 \cong -\Delta G_z/2,45. \quad (6)$$

²⁷ J. chem. Physics 9, 666 (1941); 10, 51 (1942).

Obwohl schon Gl. (5) Kritik fand²⁸ und man außerdem speziell bei unserem System den Einwand machen könnte, daß besondere Anomalien vorliegen, erschien es doch wertvoll, Gl. (6) an diesem System nachzuprüfen, weil hier ΔH und ΔG_z — also sicher auch ΔU und ΔF_z — *verschiedenes Vorzeichen* haben, also sich sozusagen schon *qualitativ* entscheiden läßt, ob ΔF^* wirklich der freien Zusatzenergie und nicht der gesamten Mischungsenergie parallel geht.

Tabelle 4 gibt die ausgeführten Dichtebestimmungen wieder, Tabelle 5 die Messungen der Viskosität. Die Dichten wurden in *Sprengelschen* Pyknometern (Fehlergrenze $\pm 0,05\%$), die Viskositäten in *Ostwaldschen*

Tabelle 4. Die Dichten des Systems Wasser(1)—Triäthylamin bei 10 und 18° C.

x_1	0,0	0,0902	0,1307	0,1954	0,3012	0,4503	0,6515	0,8883	1
$t = 10^\circ$	0,7352	0,7422	0,7462	0,7522	0,7657	0,7858	0,8224	0,9171	0,9997
$t = 18^\circ$	0,7286	0,7372	0,7406	0,7479	0,7590	0,7784	0,8128	0,9029	0,9986

Viskosimetern (Fehlergrenze der Zeitmessung $\pm 0,1\%$) gemessen. Die Viskosimeter wurden mit Wasser geeicht, unter Zugrundelegung der Werte $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^1 = 1,3061 \text{ cP}$ und $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^8 = 1,0550 \text{ cP}$; angesichts der Verschiedenheit der Ausflußzeiten können die Absolutwerte der Viskosität nur eine geringere Genauigkeit beanspruchen als die Zeitmessung, doch reicht sie für unsere Zwecke sicher aus.

Die Viskositäten zeigen ein extrem gelegenes Maximum bei etwa $x_1 = 0,86$ ($v_1 = 0,45$). Die aus den Viskositäten bei 0, 10 und 18° nach Gl. (4) abgeleiteten Werte der freien Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ΔF^*_{exp} und auch die hieraus für 10° berechnete Gesamtenergie dieser Aktivierung ΔU^* zeigen einen ähnlichen Gang mit der Konzentration (Tabelle 6). Insbesondere ist aber durchwegs die Differenz

Tabelle 5. Die Viskositäten des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in c P).

x_1	0,0	0,0905	0,1953	0,2402	0,3030	0,4510	0,6400	0,7870	0,8600	0,9497	(1)
$t = 0^\circ$	0,448	0,530	0,672	0,761	0,972	1,607	4,62	9,81	11,79	7,60	(1,789)
$t = 10^\circ$	0,398	0,464	0,587	0,644	0,754	1,212	2,906	5,435	6,347	4,410	(1,306)
$t = 18^\circ$	0,368	0,418	0,512	0,568	0,647	0,979	2,060	3,477	4,110	3,112	(1,055)

$\Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}}$ stark *positiv*, während sie nach Gl. (6) wegen $\Delta G_z > 0$ negativ sein sollte. Will man also bei unserem System an einer einfachen Beziehung zwischen den thermodynamischen Funktionen des Aktivierungs-

²⁸ M. S. Telang, J. chem. Physics 17, 536 (1949).

prozesses des viskosen Fließens zu denen der Mischung festhalten, so könnte hierfür nur eine der exothermen Größen ΔH bzw. ΔU , keineswegs aber das endergone ΔG_z in Frage kommen. Korrekterweise hätten wir

Tabelle 6. Die thermodynamischen Funktionen des Aktivierungsprozesses des viskosen Fließens des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in cal/Mol bzw. cal/grad Mol).

x_1	ΔF_0^*	ΔF_{10}^*	ΔF_{18}^*	ΔS_{10}^*	ΔU_{10}^*	$(\Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}})_{10}$	$(\Delta U^*_{\text{exp}} - \Delta U^*_{\text{add}})_{10}$
0,0	2731	2768	2807	-4,3	1550	0	0
0,0905	2775	2805	2829	-3,0	1955	83	145
0,1953	2844	2879	2882	-2,0	2215	207	130
0,2402	2886	2898	2912	-1,5	2475	246	205
0,3030	2946	2944	2944	+ 0,1	2970	322	515
0,4510	3134	3099	3067	3,1	3975	543	1055
0,6400	3533	3398	3310	12,2	6855	930	3350
0,7870	3749	3560	3413	18,7	8960	1158	4910
0,8600	3726	3523	3379	19,2	8956	1153	4835
0,9497	3298	3119	3012	15,6	7535	789	3080
1	2348	2300	2236	8,2	4620	0	0

allerdings den Vergleich nicht mit den *Enthalpien*, sondern mit den freien (ΔF_z) bzw. gesamten *Energien* (ΔU) der Mischung durchführen sollen; da uns die zur Umrechnung²⁹ nötigen Kompressibilitäten nicht zur Verfügung stehen, müssen wir uns mit dem Hinweis begnügen, daß der Unterschied wohl nur bei dem Wertepaar ΔH bzw. ΔU stärker ins Gewicht fallen kann, daß sich aber auch hier am *Vorzeichen* und am Konzentrationsgang nichts Wesentliches ändern wird, so daß die grundsätzliche Vorzeichendiskrepanz zur *Eyringschen* Annahme bestehen bleibt. —

Herrn Prof. Dr. L. Ebert schulde ich besonderen Dank für zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Tschamler bin ich für seine Betreuung während meiner Dissertation sehr verpflichtet. Die Herren F. Grass, R. Kullnig und L. Schlager haben mich bei den Messungen der Dichten und der Viskositäten sowie bei den Destillationsversuchen in dankenswerter Weise unterstützt. Schließlich hat die *Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz*, weitgehend vorgereinigtes Triäthylamin zur Verfügung gestellt, was die Ausführung der Arbeit sehr wesentlich gefördert hat.

²⁹ Vgl. G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. **33**, 160 (1937).