

Zur Thermodynamik binärer Mischungen von Komponenten annähernd gleichen Molvolumens

II. Totaldrucke und Aktivitätskoeffizienten der Systeme:
1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan, Triäthylamin—Mesitylen,
Brombenzol—Cyclohexan

Von

A. Neckel und F. Kohler*

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingelangt am 23. November 1955)

Im Rahmen unseres Arbeitsprogrammes, das dem Studium der thermodynamischen Eigenschaften solcher binärer Mischungen gewidmet ist, die in genügender Näherung als regulär angesehen werden können, wurden für drei Systeme mit je einem schwerflüchtigen Bestandteil die Totaldrucke bei drei Temperaturen gemessen. Aus den Totaldrucken wurden durch numerische Integration der *Duhem-Margules*-Gleichung nach der Methode von *Runge-Kutta* sowie durch ein anderes, einfaches Näherungsverfahren die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten berechnet.

I. Einleitung

Wie in der Einleitung zur ersten Arbeit¹ dieser Reihe bereits ausführlich dargelegt wurde, ist es das Ziel unseres Arbeitsprogrammes, die thermodynamischen Eigenschaften dreier, nach besonderen Gesichtspunkten ausgewählter Systeme möglichst genau zu messen. Vom theoretischen Standpunkt aus sind die Systeme so gewählt worden, daß sie wenigstens einigermaßen dem *regulären* bzw. *streng regulären Modell* entsprechen. Vom experimentellen Standpunkt aus war wichtig, daß

* Gegenwärtige Adresse: University of North-Carolina, Chapel Hill, U. S. A.

¹ *F. Kohler* und *E. Rott*, *Mh. Chem.* **85**, 703 (1954).

jeweils ein Bestandteil relativ schwer flüchtig ist. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Grenzgebieten großer Verdünnung der flüchtigen Komponente gewidmet, da in einer früheren Arbeit² hier ein von den bisher bekannten Theorien abweichendes Verhalten gefunden wurde.

In dieser Veröffentlichung berichten wir über die Totaldruckmessungen und die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten folgender Systeme:

- I. 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan bei 10° C, 20° C und 30° C.
- II. Triäthylamin-(1)—Mesitylen bei 20° C, 30° C und 40° C.
- III. Brombenzol-(1)—Cyclohexan bei 15° C, 25° C und 35° C.

II. Experimentelle Methodik

Für die Dampfdruckmessungen wurde eine statische Meßmethode gewählt. Die benützte Apparatur entspricht der von *H. Tschamler* und *F. Kohler*³ am hiesigen Institut entwickelten. Der Druck wurde direkt mit einem Quecksilbermanometer oder mit Hilfe *Huygensscher* Übersetzungsmanometer gemessen. Angaben über apparative Einzelheiten finden sich bei^{2, 3, 4}.

1. Entgasen der Substanzen

Von außerordentlicher Bedeutung ist die völlige Gasfreiheit der verwendeten Substanzen. Wir benützten ein zuerst von *A. Smits* und Mitarbeitern⁵ angewandtes Verfahren, das sich als überaus wirkungsvoll erwiesen hatte. Nach mehrmaligem Erstarrenlassen und Auftauen der Substanz unter gleichzeitigem Abpumpen des Dampfes wurden etwa zwei Drittel der zu entgasenden Flüssigkeit langsam unter Rühren und bei ständiger Erneuerung der Oberfläche in ein abzuschmelzendes Gefäß überdestilliert. Die gelösten Gase sind in den überdestillierten Anteilen enthalten, während der Rückstand gasfrei ist. Das Ergebnis der Entgasung wird unmittelbar überprüft, indem man einen kleinen Teil der bereits als gasfrei angesehenen Flüssigkeit in ein kleines angeschlossenes Kölbchen destilliert und mit Hilfe eines Differentialmanometers prüft, ob das Destillat und die als entgast angesehene Flüssigkeit gleichen Dampfdruck besitzen. Die Gleichheit der Dampfdrucke ist nicht nur ein Kriterium für Gasfreiheit, sondern auch für den Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen. Denn eine nach kurzer Kommunikation der Dampfräume des Destillats und des Flüssigkeitsrestes auftretende Druckdifferenz beruht im wesentlichen auf Verunreinigungen. Hat die Überprüfung Reinheit und Gasfreiheit der Substanz ergeben, so wird sie in ein Vorratsgefäß überdestilliert, das durch ein Stockventil abgeschlossen wird.

Sehr schwerflüchtige Substanzen wurden direkt in das Meßgefäß eingefüllt, unter ständigem Rühren entgast und anschließend im Vakuum stehen gelassen.

² *L. Ebert, H. Tschamler* und *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **82**, 63 (1951).

³ *H. Tschamler* und *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **81**, 465 (1950).

⁴ *A. Neckel*, Dissertation Universität Wien (1954).

⁵ *A. Smits* und Mitarb., *Z. physik. Chem., Abt. A* **155**, 143 (1931).

2. Herstellen der Mischungen

Flüchtige Komponenten wurden aus Vorratsgefäßen, in denen sie gasfrei aufbewahrt wurden, in das Meßgefäß eindestilliert. Sehr schwerflüchtige Substanzen wurden direkt in das Meßgefäß eingefüllt und, wie oben beschrieben, entgast. Die flüchtige Komponente wird dann aus dem Vorratsgefäß hinzudestilliert.

3. Dampfdruckmessung

Zur Evakuierung diente eine zweistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe (Betriebsvakuum etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Torr). Zur Druckmessung innerhalb des Bereiches von 0 bis 760 Torr wurde ein geschlossenes Hg-Manometer verwendet. Bei geringeren Drucken benützten wir zwei *Huygenssche* Übersetzungsmanometer. Und zwar eines (I) mit einem Übersetzungsfaktor $\left(\frac{\Delta p}{\Delta h}\right)$ von 0,1180 bei 25° C für den Bereich von 0 bis 50 Torr und ein zweites (II) mit einem Übersetzungsfaktor von 0,2562 bei 20° C und bei der Marke Null. Das Übersetzungsverhältnis des Manometers II zeigte eine geringe lineare Abhängigkeit von der Höhe der Kapillare. Es wurde im Druckbereich von 30 bis 170 Torr verwendet. Das Übersetzungsverhältnis war sowohl durch sorgfältige Eichung gegen ein Hg-Vergleichsmanometer, als auch durch Vergleich der beiden Manometer gegeneinander bestimmt worden.

Während der Arbeiten mit diesen Manometern ergab es sich, daß in den geschlossenen Schenkeln Spuren von Luft bzw. Wasserdampf auftraten, die nach dem Abschmelzen noch aus dem Öl oder der Glaswand entbunden worden waren. Sie führten zu einer Zunahme des Übersetzungsverhältnisses mit der Höhe der Kapillare. Aus diesem Grunde sind wir dazu übergegangen, die Kapillaren der Übersetzungsmanometer oben zu öffnen und mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe zu verbinden. Während der gesamten Messung wurde nun ständig gepumpt. Das bedeutet, daß wir es nun mit einem Differentialübersetzungsmanometer gegen den Druck der Hg-Dampfstrahlpumpe zu tun haben.

4. Konzentrationsbestimmung

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Messung des Brechungsindex nach beendeter Dampfdruckmessung mit Hilfe eines *Pulfrich*-Refraktometers (Zeiß) mit Eintauchthermostat (Na-Dampflampe, $\lambda = 5890 \text{ \AA}$). Sowohl die Entnahme der Mischung aus der Dampfdruckapparatur als auch die Messung des Brechungsindex erfolgten bei 20° C. Die Konzentration wurde aus dem gemessenen Brechungsindex auf folgende Weise berechnet: Aus einer Eichkurve wurde die dem betreffenden Brechungsindex entsprechende Konzentration entnommen und aus einem zweiten Diagramm die dieser Konzentration entsprechende Abweichung vom Additivwert abgelesen. Dieser Betrag wird je nach seinem Vorzeichen zu dem gemessenen Brechungsindex addiert bzw. subtrahiert und somit der Additivwert erhalten und daraus leicht nach der Beziehung

$$n_{Mi} = x_1 \cdot n_1 + (1 - x_1) \cdot n_2$$

die Konzentration x_1 berechnet.

Die so bestimmte Konzentration entspricht, von etwaigen Verdampfungsverlusten während der Entnahme und der refraktometrischen Messung abgesehen, der der Mischung innerhalb des Meßgefäßes bei 20° C. Bei anderen Temperaturen wird jedoch infolge der verschiedenen Flüchtigkeit der Kompo-

nennten die Konzentration von der bei 20° C gemessenen verschieden sein. Diese Konzentrationsänderung kann bei Kenntnis der Partialdrucke, des Flüssigkeits- und des Dampfvolmens berechnet werden. Zu diesem Zwecke wurde der dem Dampf in den einzelnen Apparaturteilen zur Verfügung stehende Raum ausgemessen. Um das jeweilige Flüssigkeitsvolumen bestimmen zu können, wurde an dem Meßgefäß eine Kalibrierung angebracht.

Die Zahl der Mole der Komponente i (n_i) in der Gasphase bei der Temperatur T_1 ist gegeben durch die Beziehung

$$(n_i)_{T_1} = b \cdot \frac{p_i}{R \cdot T_1}.$$

b Volumen des Dampfraumes,
 p_i Partialdruck der Komponente i ,
 R Gaskonstante.

Die bei Erwärmung der Mischung auf die Temperatur T_2 verdampfte Anzahl der Mole der Komponente i ist dann gegeben durch

$$(n_i)_{T_2} - (n_i)_{T_1}.$$

Bei Kenntnis des Volumens der flüssigen Mischung kann daraus die Konzentrationsänderung berechnet werden.

III. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit

a) Bei der Prüfung der Reinstoffe auf Verunreinigungen und Gashaltigkeit wurden Dampfdruckdifferenzen kleiner als 0,2 mm in Kauf genommen. Der dadurch bedingte Fehler wird mit maximal 0,4 Torr angesetzt.

b) Auf Grund der Reproduzierbarkeit der Eichmessungen wird die Unsicherheit im Übersetzungsverhältnis der *Huygens*-Manometer auf maximal 0,15% geschätzt.

c) Die trotz dauerndem Abpumpen eventuell noch in der Manometerkapillare vorhandenen geringen Gasreste bewirken sicher keinen größeren Fehler als 0,05 Torr.

d) Bei Verwendung des normalen Hg-Manometers ragt bei höheren Drucken ein Teil des Hg-Fadens über die Wasseroberfläche des Thermostaten hinaus. Bei der größten bei den Messungen aufgetretenen Differenz zwischen Raumtemperatur und Temperatur des Thermostaten beträgt bei einem Druck von 200 Torr der dadurch bedingte Fehler maximal 0,15%.

e) Die Ablesegenauigkeit am geeichten Thermometer und die Temperaturschwankungen des Thermostaten von maximal $\pm 0,02^\circ$ (bei höheren Temperaturen) bedingen bei einer Substanz mit normaler Verdampfungswärme einen Fehler von $\pm 0,1\%$.

f) Die Reproduzierbarkeit der Kathetometerablesungen lag innerhalb $\pm 0,03$ mm. Dies entspricht bei Verwendung des Übersetzungsmanometers I einer Unsicherheit im Dampfdruck von $\pm 0,006$ Torr, bei Verwendung des Manometers II einem Fehler von $\pm 0,012$ Torr.

g) Der Fehler der Konzentrationsbestimmung hängt von der Differenz der Brechungsindizes der beiden reinen Komponenten ab und wird bei jedem System gesondert angeführt werden.

h) Der Fehler, der durch ein eventuelles Hängenbleiben des Hg-Manometers auftreten kann, wird auf maximal 0,1 Torr geschätzt.

Demnach beträgt die absolute Meßunsicherheit:

Punkt	Übersetzungsmanometer bei $P=50$ Torr	Übersetzungsmanometer	Hg-Manometer
		bei $P=150$ Torr	
a	$\pm 0,40$ Torr	$\pm 0,40$ Torr	$\pm 0,40$ Torr
b	$\pm 0,08$ „	$\pm 0,08$ „	—
c	$\pm 0,05$ „	$\pm 0,05$ „	—
d	—	—	$\pm 0,23$ Torr
e	$\pm 0,05$ Torr	$\pm 0,15$ Torr	$\pm 0,15$ „
f	$\pm 0,01$ „	$\pm 0,01$ „	$\pm 0,05$ „
g	$\pm 0,15$ „	$\pm 0,15$ „	$\pm 0,15$ „
h	—	—	$\pm 0,10$ „
Maximaler Fehler: $\pm 0,74$ Torr (das heißt $\pm 1,50\%$)		$\pm 0,84$ Torr (das heißt $\pm 0,56\%$)	$\pm 1,08$ Torr (das heißt $\pm 0,72\%$)

Die relative Meßgenauigkeit beträgt dagegen:

Punkt	Übersetzungsmanometer bei $P=50$ Torr	Hg-Manometer bei $P=150$ Torr
e	$\pm 0,05$ Torr	$\pm 0,15$ Torr
f	$\pm 0,01$ „	$\pm 0,05$ „
g	$\pm 0,15$ „	$\pm 0,15$ „
h	—	$\pm 0,10$ „
Maximaler Fehler: $\pm 0,21$ Torr		$\pm 0,45$ Torr

Diese Werte stimmen mit der Streuung der einzelnen Meßpunkte überein.

IV. Versuchsergebnisse

Das System 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan

n-Hexan wurde, ausgehend von n-Butylalkohol über Butylbromid, durch Überführen in die entsprechende Grignard-Verbindung und Umsetzung mit Diäthylsulfat in Äther hergestellt. Durch abwechselnde fraktionierte Destillation (Sdp. 68,3 bis 68,4) und Kristallisation wurde es gereinigt und über Natriumdraht aufbewahrt.

Das von der BASF gelieferte 1,2,4-Trichlorbenzol war im Vak. destilliert (Sdp. 94,5 bis 94,8° C/15 mm) und fraktioniert kristallisiert worden (Schmp. 16,7° C).

Eichmessungen der Brechungsindizes zur
Konzentrationsbestimmung

x_2	n_D^{20}	x_2	n_D^{20}
1,0000	1,37470	0,2892	1,51702
0,7915	1,41707	0,2400	1,52654
0,7035	1,43492	0,1937	1,53526
0,6890	1,43805	0,0725	1,55762
0,5874	1,45864	0,0000	1,57159
0,3885	1,49767		

Die Konzentrationen wurden mit Hilfe der Molgewichte $M_2 = 86,17$, $M_1 = 181,45$ berechnet.

Fehler in der Konzentrationsbestimmung:

Einem Fehler von ± 1 Minute in der Refraktometerablesung entspricht ein Fehler von $\pm 0,00009$ in n_D und ein Fehler von $\pm 0,0005$ in x .

Dampfdrucke der Mischungen

x_1	x_2	$P_{10^\circ \text{C}}$	$P_{20^\circ \text{C}}$	$P_{30^\circ \text{C}}$
0,000	1,000	75,10	120,30	185,90
0,155	0,845	65,20	103,83	162,00
0,376	0,624	54,82	86,91	134,40
0,475	0,525	51,82	81,67	125,70
0,523	0,477	50,02	78,64	118,80
0,672	0,328	41,64	64,34	97,00
0,777	0,223	33,37	51,17	76,77
0,835	0,165	28,87	43,37	63,84
0,883	0,117	23,13	35,05	50,59
0,8975	0,1025	21,01	31,03	46,50
0,9150	0,0850	18,30	27,33	39,84
0,9335	0,0665	14,72	22,44	33,55
0,9360	0,0640	14,00	21,25	32,16
0,9495	0,0505	11,39	17,52	26,16
0,9560	0,0440	10,00	15,34	22,89
0,9710	0,0290	6,81	10,65	15,68
0,9755	0,0245	5,83	9,12	13,24
0,9843	0,0157	3,89	6,05	8,85
1,0000	0,0000	0,27	0,47	0,82

Das System Triäthylamin-(1)—Mesitylen

Das verwendete Triäthylamin war von der Österr. Stickstoffwerke A. G. geliefert worden. Es wurde einmal bei Atmosphärendruck (Sdp. 88,8 bis 89,0° C) und zweimal im Vak. fraktioniert destilliert und über Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Das Mesitylen war von der BASF bezogen und nach dreimaliger fraktionierter Vakuumdestillation (Sdp. 70,8 bis 70,9° C/32 Torr) über Kalziumchlorid aufbewahrt worden.

Eichkurve der Brechungsindizes

x_1	n_D^{20}	x_1	n_D^{20}
0,0000	1,49720	0,5986	1,43996
0,0998	1,48774	0,6901	1,43103
0,1996	1,47831	0,7994	1,42018
0,2989	1,46886	0,8897	1,41011
0,3992	1,45920	1,0000	1,40030
0,4990	1,44981		

Fehler in der Konzentrationsbestimmung:

Einem Fehler von ± 1 Minute in der Refraktometerablesung entspricht ein Fehler von $\pm 0,00010$ in n_D und ein Fehler von $0,001$ in x .

Die gemessenen Dampfdrucke der Mischungen

20° C		30° C		40° C	
x_1	P	x_1	P	x_1	P
0,0000	2,24	0,0000	4,11	0,0000	7,43
0,0392	4,53	0,0389	7,65	0,0386	12,62
0,0594	5,70	0,0590	9,51	0,0586	15,51
0,0837	7,08	0,0831	11,81	0,0826	18,88
0,1122	8,61	0,1115	14,35	0,1108	22,84
0,1406	10,14	0,1398	16,72	0,1390	26,45
0,1863	12,92	0,1853	20,88	0,1844	32,68
0,2007	13,60	0,1997	22,04	0,1986	34,53
0,2455	15,85	0,2444	25,81	0,2432	40,10
0,2704	17,13	0,2684	27,56	0,2666	42,45
0,3192	19,83	0,3180	31,79	0,3167	48,87
0,4284	25,21	0,4273	40,59	0,4256	62,95
0,4415	25,44	0,4406	41,13	0,4397	64,05
0,5543	30,27	0,5536	50,01	0,5530	77,26
0,7706	41,32	0,7698	66,66	0,7689	103,05
0,8419	44,68	0,8413	72,67	0,8405	111,96
1,0000	52,43	1,0000	84,74	1,0000	130,85

Das System Brombenzol-(1)—Cyclohexan

Das uns von der BASF zur Verfügung gestellte Cyclohexan wurde zweimal fraktioniert destilliert (Sdp. 80,4 bis 80,6° C) und über Natrium aufbewahrt.

Brombenzol, das uns ebenfalls von der BASF zur Verfügung gestellt worden war, ist zweimal im Vak. fraktioniert destilliert worden (Sdp. 74,4° bis 74,6° C/50 mm).

Eichkurve der Brechungsindizes

x_2	n_D^{20}	x_2	n_D^{20}
0,0000	1,55988	0,5910	1,47829
0,0289	1,55579	0,6889	1,46549
0,1087	1,54459	0,7940	1,45187
0,1907	1,53300	0,8761	1,44145
0,3046	1,51714	0,9373	1,43487
0,3950	1,50475	1,0000	1,42620
0,4738	1,49329		

Fehler in der Konzentrationsbestimmung:

Einem Fehler von ± 1 Minute in der Refraktometerablesung entspricht ein Fehler von $\pm 0,00008$ in n_D und ein Fehler von $0,0007$ in x .

Die gemessenen Dampfdrucke der Mischungen

15° C		25° C		35° C	
x_2	P	x_2	P	x_2	P
0,0000	2,31	0,0000	4,38	0,0000	7,76
0,0081	3,27	0,0079	5,92	0,0078	10,11
0,0126	3,75	0,0125	6,55	0,0123	11,09
0,0134	3,89	0,0133	6,74	0,0131	11,30
0,0158	4,12	0,0156	7,12	0,0154	12,05
0,0205	4,75	0,0203	8,13	0,0200	13,23
0,0243	5,20	0,0242	9,06	0,0239	14,15
0,0291	5,86	0,0289	9,89	0,0286	15,50
0,0343	6,38	0,0340	10,37	0,0335	16,73
0,0380	6,85	0,0378	11,23	0,0376	17,93
0,0439	7,52	0,0434	12,22	0,0430	19,41
0,0522	8,40	0,0517	13,44	0,0511	21,15
0,0507	8,84	0,0565	14,20	0,0560	22,31
0,0678	9,94	0,0672	15,96	0,0662	24,90
0,0697	10,18	0,0695	16,43	0,0689	25,41
0,0814	11,31	0,0807	17,97	0,0798	28,00
0,1102	14,05	0,1097	22,28	0,1090	34,18
0,1294	15,70	0,1288	24,98	0,1280	38,29
0,1401	17,58	0,1489	27,77	0,1472	42,36
0,1818	20,20	0,1812	31,83	0,1803	48,60
0,3016	28,19	0,2413	39,02	0,2387	58,91
0,3919	33,82	0,3265	47,58	0,3244	72,11
0,4584	37,46	0,4572	58,96	0,3664	80,93
0,5711	43,02	0,5704	67,94	0,4555	90,23
0,6604	46,20	0,6587	72,78	0,5697	104,28
0,7165	48,69	0,7159	76,98	0,6432	111,35
0,7841	51,32	0,7837	81,31	0,7148	118,11
0,8447	53,69	0,8441	85,53	0,7832	124,90
0,9196	57,16	0,9193	91,20	0,8437	131,45
0,9258	57,62	0,9255	91,71	0,9192	140,26
1,0000	61,20	1,0000	97,60	0,9253	141,23
				1,0000	150,30

V. Berechnung der Partialdrucke und der Aktivitätskoeffizienten

Die von uns verwendete Versuchsanordnung gestattet lediglich die Messung des Totaldruckes. Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften ist jedoch die Kenntnis der Partialdrucke erforderlich.

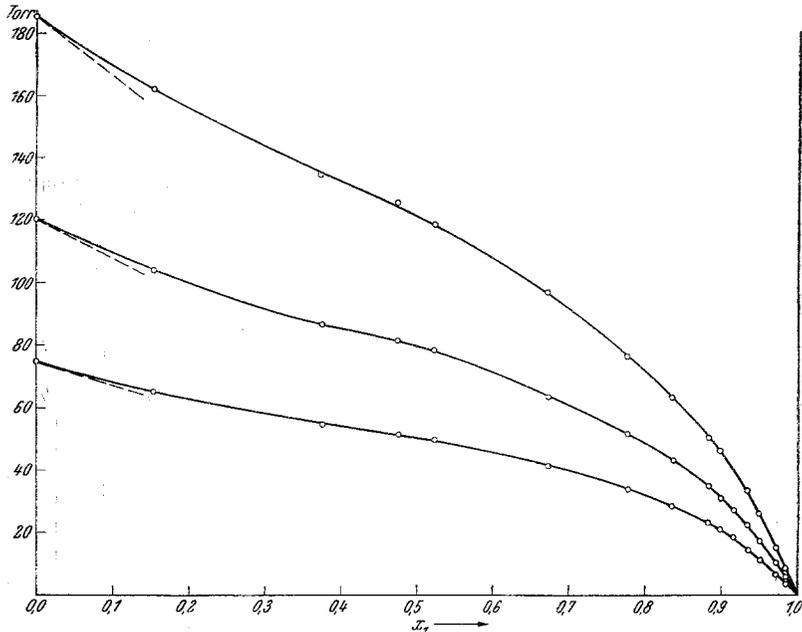


Abb. 1. Totaldrucke des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)-n-Hexan bei 10° C, 20° C und 30° C. \odot Experimentelle Meßpunkte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten. Strichliert eingezeichnet sind die Raoult'schen Grenz tangentes für n-Hexan

Bei Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes $P = p_1 + p_2$ (P Totaldruck, p_1, p_2 Partialdrucke) gibt die *Duhem-Margules*-Gleichung eine eindeutige Beziehung zwischen der Unbekannten p_1 bzw. p_2 und dem Totaldruck P . Es ist daher prinzipiell möglich, die Partialdrucke zu errechnen, sofern der Gesamtdruck P als Funktion des Molenbruches x bekannt ist. Die mathematische Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß die Differentialgleichung, zu der man durch Einsetzen von $p_2 = P - p_1$ unmittelbar gelangt, nicht in geschlossener Form lösbar ist.

Geht man von der *Gibbs-Duhem'schen* Beziehung

$$-V \cdot dP + S \cdot dT + x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 = 0 \quad (1)$$

aus und ändert bei konstanter Temperatur die Konzentration der Mischphase, so geht (1) über in:

$$-V \cdot \frac{dP}{dx} + x RT \cdot \frac{d \ln p_1^*}{dx} + (1-x) RT \cdot \frac{d \ln p_2^*}{dx} = 0. \quad (2)$$

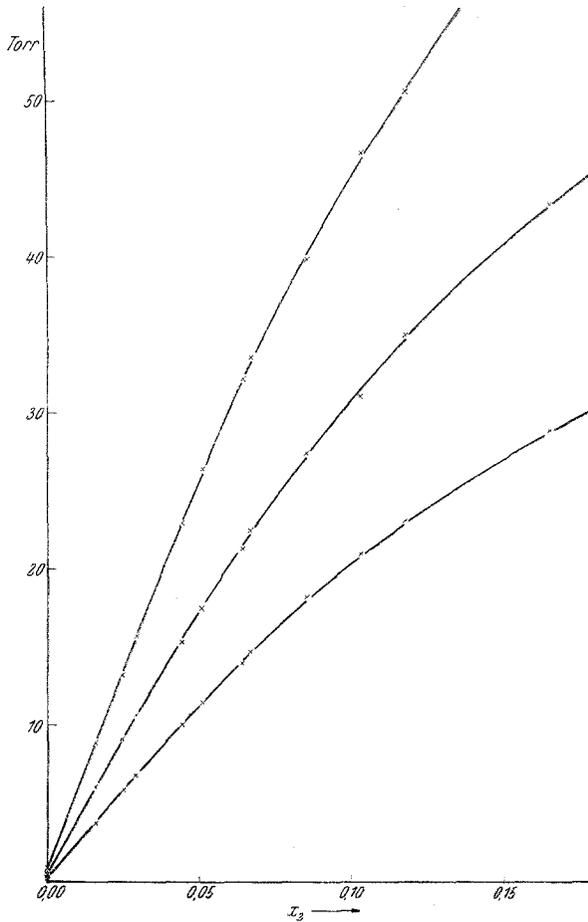


Abb. 2. Totaldrücke des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)-n-Hexans im *Henry*schen Grenzbereich des n-Hexans. \times Experimentelle Meßpunkte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten

Hier und im folgenden bedeuten:

V mittleres Molvolumen der flüssigen Mischung,

P Totaldruck,

p_1^* , p_2^* Fugazitäten,

R Gaskonstante,

T absolute Temperatur.

Wir formen nun (2) um und benützen die sogenannte „Fugazitätenregel“ von *G. N. Lewis* und *M. Randall*⁶, wonach die Fugazität einer Komponente des Gasgemisches bei dem Druck P gleich der Fugazität

⁶ *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik, S. 192. Berlin: Springer-Verlag. 1927.

der reinen Komponente bei diesem Druck, multipliziert mit ihrem Molenbruch y bzw. $(1 - y)$ im Gasmisch ist. Dies setzt voraus, daß sich der 2. Virialkoeffizient der Gasmischung additiv verhält; bzw. daß $B_{12} = \frac{1}{2} (B_{11} + B_{22})$ gilt. Da bei unseren Systemen im Dampfraum praktisch nur die flüchtige Komponente vorhanden ist und die Totaldrucke stets niedriger als 200 Torr sind, kann diese Voraussetzung als

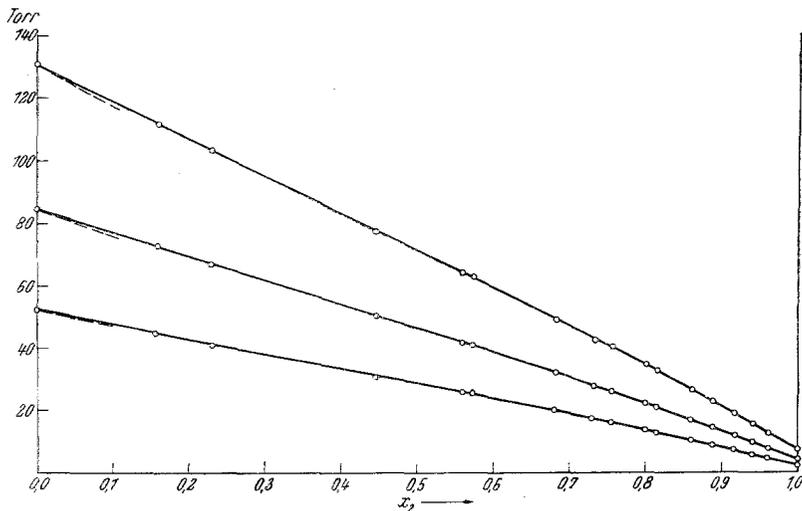


Abb. 3. Totaldrucke des Systems Triäthylamin-(1)-Mesitylen bei 20° C, 30° C und 40° C. \odot Experimentelle Meßpunkte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten. Strichliert eingezeichnet sind die Raoult'schen Grenz tangentes für Triäthylamin

vollkommen erfüllt angesehen werden. (B_{ii} und B_{ij} bedeuten die 2. Virialkoeffizienten, die den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Sorte i und j entsprechen.)

$$\begin{aligned}
 & - \frac{V}{RT} \cdot \frac{dP}{dx} + \frac{x}{dx} \cdot \frac{1}{p_{10}^* \cdot y} \cdot \frac{(y \cdot dp_{10}^* + p_{10}^* \cdot dy)}{dP} dP = \\
 & = \frac{(x-1)}{dx} \cdot \frac{1}{(1-y) \cdot p_{20}^*} \cdot \frac{[(1-y) dp_{20}^* - p_{20}^* dy]}{dP} dP.
 \end{aligned}$$

p_{i0}^* Fugazität der reinen Komponente i .

Durch einige einfache Umformungen gelangen wir zu:

$$dy = \frac{y(1-y)}{y-x} \cdot \left[- \frac{V}{RT} \cdot + x \cdot \frac{d \ln p_{10}^*}{dP} + (1-x) \cdot \frac{d \ln p_{20}^*}{dP} \right] dP.$$

Nun ist aber

$$\frac{d \ln p_{i0}^*}{dP} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\mu_i}{dP} = \frac{V_{i0}'}{RT}.$$

μ_{i0}' chemisches Potential der reinen Komponente i in der Dampfphase,
 V_{i0}' Molvolumen des Dampfes der reinen Komponente i .

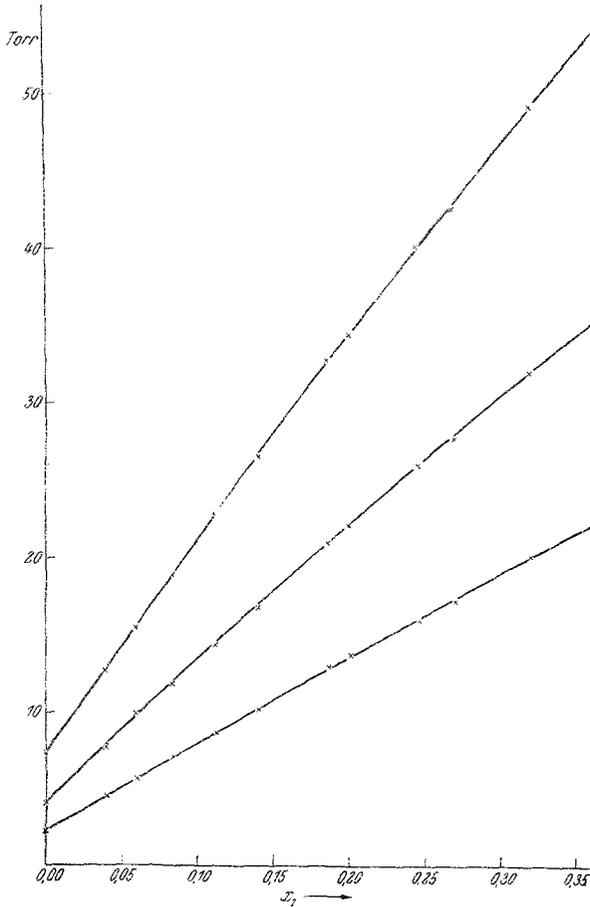


Abb. 4. Totaldrücke des Systems Triäthylamin(1)-Mesitylen bei 20° C, 30° C und 40° C im Henryschen Grenzbereich des Triäthylamins. × Experimentelle Meßpunkte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten

Benützt man für das Molvolumen des realen Gases den Ansatz

$$V_{i0}' = \frac{RT}{P} + B_{ii} + C_{ii} \cdot P + D_{ii} \cdot P^2 + \dots$$

und bricht nach dem 2. Virialkoeffizienten ab, so erhält man:

$$dy = \frac{y \cdot (1 - y)}{y - x} \cdot \left[\frac{1}{P} + \frac{1}{RT} \cdot (x \cdot B_{11} + (1 - x) \cdot B_{22} - V) \right] dP. \quad (3)$$

Der Ausdruck $\frac{1}{RT} \cdot [x \cdot B_{11} + (1 - x) \cdot B_{22}]$ ist die Korrektur wegen

nichtidealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase, während das Glied $-\frac{V}{RT}$ die Korrektur der chemischen Potentiale auf verschwindenden Gesamtdruck darstellt.

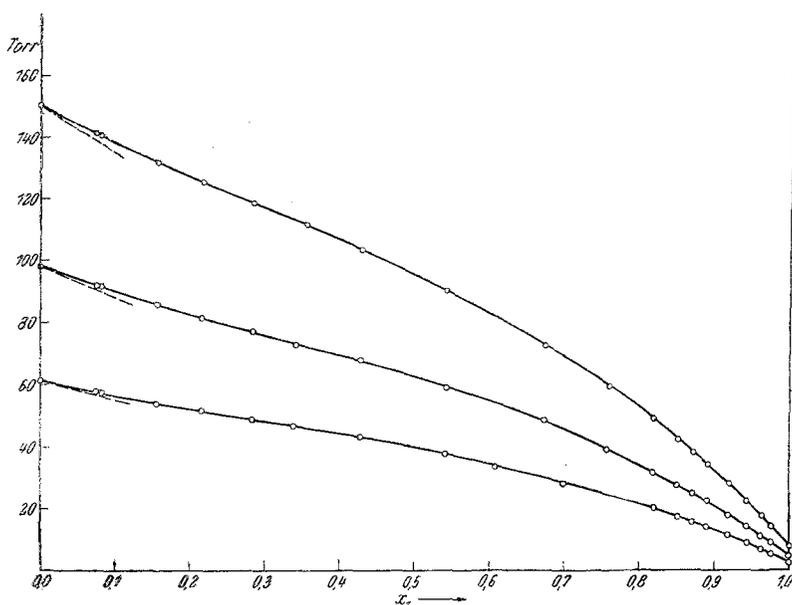


Abb. 5. Totaldrücke des Systems Bromoform(1)-Cyclohexan bei 15° C, 25° C und 35° C. \circ Experimentelle Werte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten. Strichliert eingezeichnet sind die Raoult'schen Grenzagenten für Cyclohexan

Ist der Totaldruck als Funktion des Molenbruches bekannt, so ist (3) eine Differentialgleichung von der Form

$$\frac{dy}{dP} = f(y, P).$$

Um aus der Schar der Lösungen eine bestimmte herauszugreifen, muß man einen Anfangspunkt der Kurve (y_0, P_0) wählen. Da es aber nicht möglich ist, von den singulären Punkten $x = 0$ und $x = 1$ auszugehen⁷, muß der Anfangspunkt durch Schätzung gewonnen werden. Dies geschah mit Hilfe der Annahme, daß bei Konzentrationen, die dem nichtflüchtigen Reinstoff unmittelbar benachbart sind, für diesen das Raoult'sche Gesetz gilt. Man gelangt zu einem weiteren Punkt der Lösungskurve, wenn man jedesmal P um h wachsen läßt und die zugehörige Änderung k von y berechnet. Um diese Aufgabe mit Hilfe numerischer Methoden lösen zu können, geht man allgemein von der Taylorschen Reihe aus und

⁷ A. Huber, Mh. Chem. 82, 914 (1951).

stellt — die Existenz der $(n + 1)$ sten Ableitung von $f(y, P)$ vorausgesetzt — die Zunahme von k durch eine Reihenentwicklung dar.

*C. Runge*⁸ hat im Jahre 1895 ein Verfahren angegeben, das gestattet, k bis zu Gliedern 3. Ordnung in Übereinstimmung mit der *Taylor*schen

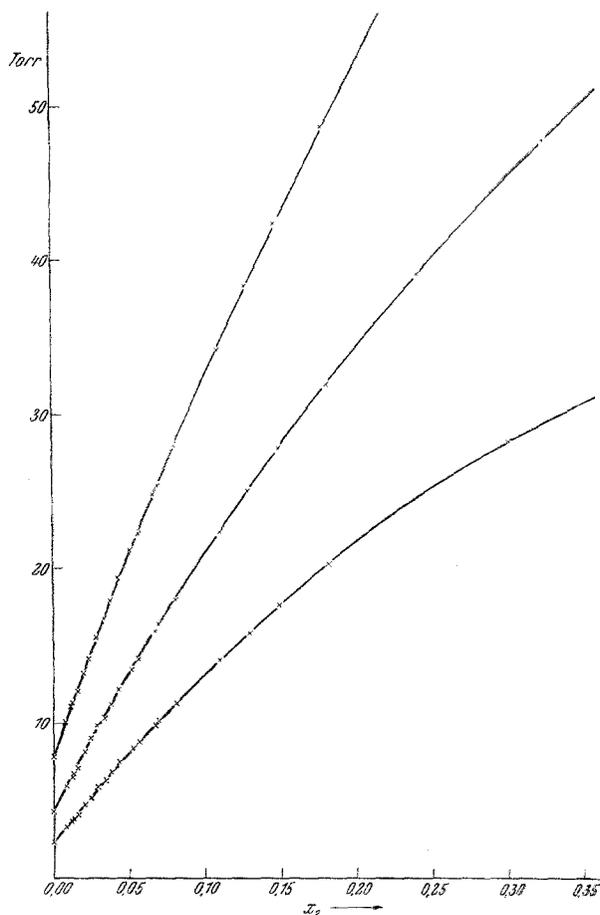


Abb. 6. Totaldrücke des Systems Brombenzol(1)–Cyclohexan bei 15° C, 25° C und 35° C im *Henry*schen Grenzbereich des Cyclohexans. × Experimentelle Meßpunkte. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den zur Integration verwendeten Werten

Entwicklung zu berechnen. Diese Methode haben *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnovsky*⁹ und später *N. Fontell*¹⁰ und *A. Niini*¹¹ auf unser Problem angewendet.

⁸ *C. Runge*, *Math. Ann.* **46**, 167 (1895).

⁹ *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnovsky*, *Z. anorg. Chem.* **218**, 49 (1934).

¹⁰ *N. Fontell*, *Soc. Sci. Fennicae, Comm. Phys. Math.* **8**, 15 (1935).

¹¹ *A. Niini*, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A* **55**, Nr. 8 (1940).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Integration mit Hilfe einer von *C. Runge* und *W. Kutta*¹² angegebenen Methode durchgeführt, die schon von *F. Kohler* zur Zerlegung der Totaldrucke benützt wurde. Dieses Verfahren gestattet, k bis zum Gliede 4. Ordnung in h übereinstimmend mit der *Taylor*schen Entwicklung zu berechnen. *C. Runge* und *W. Kutta* konnten weiter zeigen, daß sich die Genauigkeit nicht weiter als bis zu Gliedern 4. Ordnung treiben läßt.

Die Berechnung von k erfolgte dabei nach folgendem Schema:

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

[Die Werte von x in (3) müssen den Werten von P entsprechen.]

Bei der Integration ist zu beachten, daß man stets aus einem Sattel heraus in einen Knoten hinein integriert, das heißt stets in Richtung zunehmenden Totaldruckes, worauf vor allem *A. Huber*, l. c., unter eingehender Begründung hingewiesen hat.

Die Ungenauigkeit des Verfahrens einschließlich des Fehlers in der Bestimmung des Anfangswertes ist weit geringer als die Ungenauigkeit der experimentellen Totaldruckkurve.

Die Partialdrucke p gewinnt man aus der Beziehung:

$$p = y \cdot P.$$

Um die auf verschwindenden Gesamtdruck reduzierten und wegen Nichtidealität der Dämpfe in der Gasphase korrigierten Aktivitätskoeffizienten f_i^* zu erhalten, gehen wir folgendermaßen vor: es seien μ_i^* und μ_{i0}^* die chemischen Potentiale der Komponente i in der flüssigen Mischung bzw. die des Reinstoffes bei verschwindendem Gesamtdruck ($P = 0$); μ_{i0} das chemische Potential der reinen Komponente i bei der Temperatur T und unter ihrem Sättigungsdruck p_{i0} , schließlich μ_i das chemische Potential der Komponente i in der Mischung bei der gleichen Temperatur T und dem Totaldruck P . Dann bestehen folgende Beziehungen:

$$\mu_i = \mu_i^* + \int_0^P V_i \cdot dp \quad \text{und} \quad \mu_{i0} = \mu_{i0}^* + \int_0^{p_{i0}} V_{i0} \cdot dp.$$

¹² *C. Runge* und *H. König*, Vorlesungen über numerisches Rechnen. Berlin. 1924.

V_i partielles Molvolumen der Komponente i in der Mischung,
 V_{i0} Molvolumen der reinen Komponente i .

Das chemische Potential der Komponente i in der koexistenten Gasphase unter dem Totaldruck P ist gegeben durch:

$$\mu_i' = \mu_i^\circ + RT \ln p_i + \int_0^P \left(V_i' - \frac{RT}{p} \right) \cdot dp.$$

Für den Reinstoff i gilt die analoge Beziehung:

$$\mu_{i0}' = \mu_i^\circ + RT \ln p_{i0} + \int_0^{p_{i0}} \left(V_{i0}' - \frac{RT}{p} \right) \cdot dp.$$

Wegen der Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_i' = \mu_i \quad \text{und} \quad \mu_{i0}' = \mu_{i0}$$

folgt:

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln p_i + \int_0^P \left(V_i' - \frac{RT}{p} \right) \cdot dp - \int_0^P V_i \cdot dp,$$

$$\mu_{i0}^* = \mu_i^\circ + RT \ln p_{i0} + \int_0^{p_{i0}} \left(V_{i0}' - \frac{RT}{p} \right) \cdot dp - \int_0^{p_{i0}} V_{i0} \cdot dp$$

und

$$\begin{aligned} \ln f_i^* &= \frac{\mu_i^* - \mu_{i0}^*}{RT} - \ln x_i = \\ &= \ln y \cdot P - \ln x_i - \ln p_{i0} + \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V_i' - \frac{RT}{p} \right) \cdot dp - \\ &- \frac{1}{RT} \int_0^{p_{i0}} \left(V_{i0}' - \frac{RT}{p} \right) dp - \frac{1}{RT} \int_0^P V_i \cdot dp + \frac{1}{RT} \int_0^{p_{i0}} V_{i0} \cdot dp. \end{aligned}$$

Da bei den von uns untersuchten Systemen ΔV maximal einige Promille von V beträgt¹, können wir $V_i = V_{i0}$ setzen. Unter Annahme der Gültigkeit der Fugazitätenregel, Benützung des Virialansatzes und Abbrechen nach dem 2. Virialkoeffizienten erhält man:

$$\ln f_i^* = \ln y \cdot P - \ln x_i - \ln p_{i0} + \frac{1}{RT} \cdot (V_{i0} - B_{ii}) (p_{i0} - P).$$

Für den in Frage kommenden Druck- und Temperaturbereich sind die 2. Virialkoeffizienten B_{ii} stets negativ. Daher wirken beide Korrekturen in gleiche Richtung. Da das Molvolumen je nach der verwendeten Substanz 100 bis 140 ccm beträgt, B_{ii} jedoch von der Größenordnung

— 1000 ccm/Mol ist und kaum genauer als auf $\pm 10\%$ bekannt sein dürfte, liegt die Korrektur wegen der Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale innerhalb der Fehlergrenzen der Korrektur wegen nicht-idealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase.

Der 2. Virialkoeffizient wurde aus den *van der Waalsschen* Konstanten a und b nach $B_{ii} = b - \frac{a}{RT}$ berechnet.

Die Gesamtkorrektur beträgt maximal einige Prozente des Aktivitätskoeffizienten.

Eine einfache Näherung zur Berechnung der Partialdrucke p_2 ist stets dann anwendbar, wenn der Mischungspartner (1) einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzt. Man kann dann für die schwerflüchtige Komponente die Gültigkeit des *Raoultsehen* Gesetzes annehmen und auf diese Weise einen ersten Näherungswert für p_2 errechnen. Ist es nun gestattet anzunehmen, daß sich das System genügend symmetrisch verhält, so wird die Aktivität a_1 die gleiche Funktion von x_1 sein wie a_2 von x_2 , das heißt, $f_2(x_2) = f_1(1 - x_2)$. Berechnet man mit den so erhaltenen Werten von f_1 den Partialdruck der schwerflüchtigen Komponente p_1 und subtrahiert man diesen von dem Totaldruck, so erhält man den Partialdruck der flüchtigen Komponente p_2 . Diese Näherung gestattet jedoch nur die Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente zu errechnen, nicht jedoch die der schwerflüchtigen; sie wird um so besser sein, je geringer der Dampfdruck des schwerflüchtigen Mischungspartners ist. Die bei unseren Systemen nach dieser Näherung berechneten Aktivitätskoeffizienten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach dem Integrationsverfahren von *Runge* und *Kutta* gewonnenen überein.

Die Aktivitätskoeffizienten der schwerflüchtigen Komponente wurden aus denen der leichtflüchtigen durch Integration mit Hilfe der *Simpsonschen* Regel errechnet:

$$\lg f_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1 - x_2} \cdot d \lg f_2.$$

Die Anwendung der *Simpsonschen* Regel führt zu:

$$\lg f_1(x'') = \lg f_1(x^\circ) - \frac{\Delta \lg f_2}{3} \cdot \left(\frac{x_2^\circ}{1 - x_2^\circ} + 4 \cdot \frac{x_2'}{1 - x_2'} + \frac{x_2''}{1 - x_2''} \right).$$

Hier bedeutet $\Delta \lg f_2$ den Abstand äquidistanter Werte der unabhängigen Variablen $\lg f_2$

$$\Delta \lg f_2 = \lg f_2'' - \lg f_2' = \lg f_2' - \lg f_2^\circ,$$

während x_2° , x_2' , x_2'' die entsprechenden Werte des Molenbruches bedeuten.

Da Messungen bis zu genügend kleinen Molenbrüchen der flüchtigen Komponente vorliegen, läßt sich der Grenzwert des Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente mit einer für die Integration genügenden Sicherheit extrapolieren.

VI. Die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Systeme

In den nachfolgenden Tabellen sind die nach dem Integrationsverfahren von *Runge-Kutta* aus graphisch ausgeglichenen Totaldruckkurven berechneten Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente und die mit Hilfe der *Simpsonschen* Regel aus ihnen berechneten Aktivitätskoeffizienten der nichtflüchtigen Komponenten zusammengefaßt. Dabei wurden nicht nur die Totaldruckkurven als solche ausgeglichen, sondern auch ihre ersten Differentialquotienten.

System I: 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan

Der 2. Virialkoeffizient B_{11} des 1,2,4-Trichlorbenzols wurde angenommen mit:

$$B_{11} (10^\circ \text{C}) = -1300 \text{ ccm/Mol,}$$

Aktivitätskoeffizienten
des n-Hexans bei 10° C

Aktivitätskoeffizienten
des n-Hexans bei 30° C

Molenbruch n-Hexan	Totaldruck <i>P</i>	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten	Molenbruch n-Hexan	Totaldruck <i>P</i>	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,01	2,57	0,48848	0,01	6,08	0,45631
0,02	4,84	0,48553	0,02	11,24	0,45205
0,03	7,07	0,48197	0,03	16,27	0,44691
0,04	9,25	0,47771	0,04	21,16	0,44129
0,05	11,36	0,47244	0,06	30,42	0,42792
0,06	13,39	0,46620	0,08	38,68	0,40971
0,08	17,10	0,44934	0,10	45,60	0,38556
0,10	20,38	0,42955	0,12	51,72	0,36191
0,12	23,26	0,40845	0,16	62,82	0,32242
0,14	25,80	0,38697	0,20	72,26	0,28689
0,16	28,06	0,36579	0,25	82,66	0,24885
0,20	31,94	0,32557	0,30	91,91	0,21598
0,25	36,15	0,28304	0,35	100,31	0,18721
0,30	39,85	0,24617	0,40	107,98	0,16133
0,35	43,05	0,21296	0,50	121,48	0,11575
0,40	45,80	0,18197	0,60	133,10	0,07633
0,50	50,40	0,12685	0,70	144,10	0,04396
0,60	54,40	0,08097	0,80	156,00	0,02051
0,70	58,60	0,04675	0,90	170,00	0,00602
0,80	63,30	0,02281			
0,90	68,70	0,00675			

$$B_{11} (30^\circ \text{C}) = -1180 \text{ ccm/Mol.}$$

Der 2. Virialkoeffizient des n-Hexans B_{22} wurde aus den *van der Waals*-schen Konstanten¹³ berechnet:

$$B_{22} (10^\circ \text{C}) = -890 \text{ ccm/Mol.}$$

$$B_{22} (30^\circ \text{C}) = -820 \text{ ccm/Mol.}$$

Die Molvolumina wurden der Arbeit von *F. Kohler* und *E. Rott*¹ entnommen:

$$V_{10} (10^\circ \text{C}) = 123,8 \text{ ccm/Mol.}, \quad V_{10} (30^\circ \text{C}) = 125,8 \text{ ccm/Mol.},$$

$$V_{20} (10^\circ \text{C}) = 128,8 \text{ ccm/Mol.}, \quad V_{20} (30^\circ \text{C}) = 132,5 \text{ ccm/Mol.}$$

Aktivitätskoeffizienten
des 1,2,4-Trichlorbenzols
bei 10° C

Aktivitätskoeffizienten
des 1,2,4-Trichlorbenzols
bei 30° C

Molenbruch 1,2,4-Trichlor- benzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten	Molenbruch 1,2,4-Trichlor- benzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,9600	0,00030	0,9700	0,00020
0,9250	0,00155	0,9355	0,00142
0,8890	0,00527	0,9120	0,00342
0,8663	0,00862	0,8913	0,00604
0,8440	0,01265	0,8695	0,00930
0,8215	0,01749	0,8450	0,01329
0,7962	0,02316	0,8200	0,01811
0,7537	0,03382	0,7910	0,02387
0,6880	0,05239	0,7587	0,03085
0,6300	0,07089	0,7240	0,03918
0,5920	0,08604	0,6870	0,04918
0,5487	0,10424	0,6450	0,06119
0,5075	0,12582	0,5962	0,07584
0,4530	0,15185	0,5460	0,09387
0,4293	0,16700	0,4913	0,11604
0,4010	0,18386	0,4320	0,14403
0,3700	0,20298	0,3975	0,16102
0,3360	0,22500	0,3260	0,20337
0,2970	0,25088	0,2865	0,23050
0,2550	0,28234	0,2390	0,26415
0,2020	0,32287	0,1810	0,30963
0,1700	0,34904	0,1375	0,34123
0,1270	0,38346	0,0825	0,39087
0,0700	0,43962		

System II: Triäthylamin-(1)—Mesitylen

Die 2. Virialkoeffizienten wurden aus den *van der Waals*-schen Konstanten¹³ berechnet.

$$B_{11} (20^\circ \text{C}) = -949 \text{ ccm/Mol.}, \quad B_{22} (20^\circ \text{C}) = -1232 \text{ ccm/Mol.},$$

$$B_{11} (40^\circ \text{C}) = -877 \text{ ccm/Mol.}, \quad B_{22} (40^\circ \text{C}) = -1141 \text{ ccm/Mol.}$$

¹³ Entnommen aus *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 836. Springer-Verlag. 1949.

Die Molvolumina wurden der Arbeit¹ entnommen.

$$V_{10} (20^\circ \text{C}) = 138,2 \text{ ccm/Mol}, \quad V_{20} (20^\circ \text{C}) = 137,7 \text{ ccm/Mol},$$

$$V_{10} (40^\circ \text{C}) = 141,8 \text{ ccm/Mol}, \quad V_{20} (40^\circ \text{C}) = 141,7 \text{ ccm/Mol}.$$

Aktivitätskoeffizienten
des Triäthylamins bei 20° C

Molenbruch Triäthylamin	Totaldruck P	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,05	5,15	0,06241
0,07	6,30	0,06110
0,09	7,44	0,05941
0,12	9,12	0,05632
0,15	10,77	0,05291
0,20	13,49	0,04771
0,25	16,14	0,04235
0,30	18,67	0,03617
0,40	23,58	0,02523
0,50	28,37	0,01655
0,60	33,12	0,01036
0,70	37,88	0,00611
0,80	42,68	0,00309
0,90	47,53	0,00118

Aktivitätskoeffizienten
des Triäthylamins bei 40° C

Molenbruch Triäthylamin	Totaldruck P	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,05	14,36	0,05002
0,06	15,74	0,04959
0,08	18,48	0,04798
0,10	21,21	0,04717
0,14	26,26	0,04408
0,18	31,94	0,04151
0,22	37,15	0,03795
0,26	42,24	0,03398
0,30	47,23	0,03012
0,40	59,30	0,02074
0,50	71,15	0,01334
0,60	82,96	0,00833
0,70	94,79	0,00483
0,80	106,67	0,00238
0,90	118,65	0,00071

Aktivitätskoeffizienten des Mesitylens
bei 20° C

Molenbruch Mesitylen	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten	Molenbruch Mesitylen	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,9520	0,00006	0,5615	0,01483
0,9190	0,00023	0,5337	0,01681
0,8680	0,00081	0,5045	0,01903
0,8230	0,00169	0,4715	0,02154
0,7793	0,00288	0,4350	0,02444
0,7370	0,00441	0,3938	0,02783
0,6955	0,00631	0,3415	0,03197
0,6750	0,00742	0,3130	0,03443
0,6535	0,00863	0,2810	0,03727
0,6318	0,00997	0,2445	0,04064
0,6090	0,01143	0,1980	0,04488
0,5865	0,01304	0,1325	0,05197

Aktivitätskoeffizienten des Mesitylens
bei 40° C

Molenbruch Mesitylen	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten	Molenbruch Mesitylen	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,9365	0,00008	0,4612	0,01863
0,8950	0,00030	0,4100	0,02173
0,8300	0,00109	0,3810	0,02356
0,7750	0,00226	0,3500	0,02564
0,7225	0,00388	0,3170	0,02805
0,6725	0,00595	0,2800	0,03087
0,6213	0,00858	0,2310	0,03448
0,5663	0,01185	0,1650	0,03971
0,5012	0,01604	0,1240	0,04312

System III: Brombenzol-(1)—Cyclohexan

Die 2. Virialkoeffizienten wurden aus den *van der Waalsschen* Konstanten¹³ berechnet.

$$B_{11} (15^\circ \text{C}) = -1058 \text{ ccm/Mol}, \quad B_{22} (15^\circ \text{C}) = -783 \text{ ccm/Mol},$$

$$B_{11} (25^\circ \text{C}) = -1017 \text{ ccm/Mol}, \quad B_{22} (25^\circ \text{C}) = -752 \text{ ccm/Mol},$$

Aktivitätskoeffizienten
des Cyclohexans bei 15° C

Molenbruch Cyclohexan	Totaldruck <i>P</i>	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,01	3,53	0,30900
0,015	4,13	0,30541
0,02	4,72	0,30360
0,03	5,88	0,29853
0,04	7,01	0,29295
0,05	8,11	0,28733
0,07	10,20	0,27483
0,09	12,17	0,26250
0,12	14,93	0,24485
0,16	18,37	0,22406
0,20	21,57	0,20635
0,22	23,08	0,19786
0,26	25,92	0,18121
0,30	28,53	0,16481
0,40	34,33	0,12694
0,50	39,46	0,09541
0,60	44,09	0,06780
0,70	48,10	0,04135
0,80	51,95	0,01932
0,90	56,22	0,00533

B_{11} (35° C) = — 979 ccm/Mol, B_{22} (35° C) = — 723 ccm/Mol.

Die Molvolumina wurden der Arbeit¹ entnommen.

V_{10} (15° C) = 104,5 ccm/Mol, V_{20} (15° C) = 107,5 ccm/Mol,

Aktivitätskoeffizienten
des Cyclohexans bei 25° C

Molenbruch Cyclohexan	Totaldruck P	Dekadischer Logarithmus der Aktivitäts- koeffizienten
0,01	6,24	0,29655
0,015	7,18	0,29648
0,02	8,05	0,28830
0,03	9,81	0,28158
0,04	11,52	0,27499
0,05	13,18	0,26872
0,06	14,79	0,26241
0,08	17,90	0,25092
0,10	20,87	0,24024
0,14	26,47	0,22113
0,18	31,66	0,20372
0,22	36,51	0,18777
0,30	45,10	0,15612
0,40	54,30	0,12010
0,50	62,50	0,08984
0,60	69,80	0,06270
0,70	76,20	0,03705
0,80	82,40	0,01654
0,90	89,70	0,00420

Aktivitätskoeffizienten
des Cyclohexans bei 35° C

Molenbruch Cyclohexan	Totaldruck P	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,01	10,47	0,27091
0,015	11,82	0,27028
0,02	13,16	0,26916
0,03	15,81	0,26638
0,04	18,40	0,26254
0,05	20,92	0,25794
0,06	23,37	0,25291
0,08	28,05	0,24187
0,10	32,41	0,22956
0,14	40,78	0,21058
0,18	48,57	0,19356
0,22	55,70	0,17655
0,26	62,45	0,16148
0,30	68,59	0,14663
0,40	82,75	0,11346
0,50	95,92	0,08531
0,60	107,20	0,05876
0,70	116,68	0,03346
0,80	126,70	0,01409
0,90	137,90	0,00341

Aktivitätskoeffizienten des Brombenzols
bei 15° C

Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten	Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitäts- koeffizienten
0,9770	0,00014	0,5515	0,05828
0,9355	0,00126	0,5120	0,06887
0,8950	0,00349	0,4725	0,08125
0,8525	0,00697	0,4280	0,09593
0,8275	0,00926	0,3820	0,11359
0,7745	0,01520	0,3360	0,13500
0,7455	0,01899	0,2895	0,16146
0,7150	0,02343	0,2380	0,19506
0,6850	0,02858	0,2075	0,21602
0,6530	0,03452	0,1740	0,24147
0,6210	0,04137	0,1320	0,27373
0,5880	0,04922	0,0740	0,32632

$$V_{10} (25^\circ \text{C}) = 105,5 \text{ ccm/Mol}, V_{20} (25^\circ \text{C}) = 108,8 \text{ ccm/Mol},$$

$$V_{10} (35^\circ \text{C}) = 106,4 \text{ ccm/Mol}, V_{20} (35^\circ \text{C}) = 110,1 \text{ ccm/Mol}.$$

Aktivitätskoeffizienten des Brombenzols
bei 25° C

Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten	Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten
0,9820	0,00010	0,4920	0,07121
0,9465	0,00098	0,4490	0,08472
0,9035	0,00292	0,4040	0,10090
0,8555	0,00618	0,3560	0,12052
0,7985	0,01120	0,3075	0,14474
0,7690	0,01451	0,2560	0,17532
0,7080	0,02300	0,2260	0,19421
0,6432	0,03450	0,1940	0,21684
0,5720	0,05003	0,1500	0,24578
0,5320	0,05976	0,0960	0,28694

Aktivitätskoeffizienten des Brombenzols
bei 35° C

Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten	Molenbruch Brombenzol	Dekadischer Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten
0,9700	0,00019	0,4620	0,07551
0,9210	0,00164	0,4160	0,09087
0,8775	0,00429	0,3700	0,10949
0,8240	0,00849	0,3230	0,13221
0,7655	0,01469	0,2980	0,14556
0,7020	0,02341	0,2440	0,17279
0,6310	0,03543	0,2100	0,19819
0,5925	0,04305	0,1640	0,22623
0,5520	0,05203	0,0970	0,26881
0,5060	0,06270		

In der folgenden Arbeit sollen die Aktivitätskoeffizienten und die aus ihnen berechnete *Gibbssche* freie Energie der Mischungen diskutiert und mit Vorhersagen statistisch-mechanischer Mischungstheorien verglichen werden.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* möchten wir für die außerordentliche Hilfe und Förderung, die er uns und dieser Arbeit angedeihen ließ, unseren ergebensten Dank sagen. Wir danken ferner der Österr. Stickstoffwerke A. G. und der B. A. S. F. für die Überlassung vorgereinigter Substanzen.