

# Zur Berechnung der Freien Mischungsenergie eines beschränkt mischbaren binären flüssigen Systems aus der Löslichkeitskurve

Von

**F. Kohler**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1957)

Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, die zusätzliche *Gibbssche* Freie Mischungsenergie  $\Delta G_z$  eines binären flüssigen Systems mit Mischungslücke aus den Meßdaten der Entmischungskurve zu berechnen. Diese Methode wird auf die Systeme Wasser—Triäthylamin und Anilin—Cyclohexan angewandt. Die so aus den Entmischungskurven berechneten  $\Delta G_z$ -Werte werden mit jenen verglichen, welche aus Dampfdruckmessungen an den genannten Systemen erhältlich sind. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. In manchen Fällen scheint die Ermittlung von  $\Delta G_z$  aus Entmischungskurven sogar sicherer zu sein als die Berechnung aus Dampfdruckmessungen.

Die moderne Behandlung von binären flüssigen Mischungen von Nichtelektrolyten ist erschwert durch den Mangel an genauen und umfassenden Daten über deren thermodynamische Eigenschaften. Es ist daher von besonderer Bedeutung, wenn man thermodynamische Daten auf zwei experimentell verschiedenen Wegen erhalten kann. Diese Möglichkeit ist bei der zusätzlichen (*Gibbsschen*) Freien Mischungsenergie  $\Delta G_z$  gegeben, die sowohl aus Dampfdruckmessungen wie aus dem Zustandsdiagramm (Schmelzkurven, Entmischungskurven) zugänglich ist. Jedoch wurden bisher die Messungen der Zustandsdiagramme an Nichtelektrolytmischungen nicht entsprechend ausgenützt<sup>1</sup>. Die wenigen in der Literatur beschriebenen Berechnungen<sup>2</sup> von  $\Delta G_z$  aus

<sup>1</sup> Zur Berechnung von  $\Delta G_z$  aus der Schmelzkurve vgl. *F. Kohler*, *Mh. Chem.* 88, 408 (1957).

<sup>2</sup> Zum Beispiel *S. E. Wood*, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 1963 (1946).

Entmischungskurven wurden durchgeführt, indem für  $\Delta G_z$  eine Näherungsfunktion mit zwei Parametern vorgegeben wurde; der Wert der Parameter folgte dann aus dem Verlauf der Entmischungskurve. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die die Berechnung von  $\Delta G_z$  ohne Vorgabe einer Näherungsfunktion gestattet.

### I. Theorie

Die Konzentrationen (in Molenbrüchen  $x$  der einen Komponente ausgedrückt) der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen sind durch die Berührungspunkte einer gemeinsamen Tangente an die  $\Delta G_m$ -Kurve gekennzeichnet, wobei  $\Delta G_m$  die gesamte (Gibbssche) Freie Mischungsenergie bedeutet. Daraus folgen die beiden Bedingungen:

$$\left. \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x} \right|_{x^I} = \left. \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x} \right|_{x^{II}} \quad (\text{gleiche Steigungen}), \quad (1)$$

$$\left[ \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x} (1-x) + \Delta G_m \right]_{x^I} = \left[ \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x} (1-x) + \Delta G_m \right]_{x^{II}} \quad (\text{gleiche Ordinatenabschnitte}). \quad (2)$$

Die partielle Schreibung der Differentialquotienten soll ausdrücken, daß sie bei konstanter Temperatur zu nehmen sind,  $x^I$  und  $x^{II}$  sind die Molenbrüche der Komponente 1 in der 1-reichen bzw. 2-reichen Phase.  $\Delta G_m$  können wir in einen idealen und einen die Abweichung von der Idealität zum Ausdruck bringenden zusätzlichen Anteil aufspalten:

$$\Delta G_m = RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + \Delta G_{z, T_c} - \Delta S_{z, T_c} (T - T_c). \quad (3)$$

Hiebei wurde die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_z$  als linear angesehen.  $\Delta S_{z, T_c}$  ist die zusätzliche Mischungsentropie, zu nehmen bei der Temperatur  $T_c$ .

*Nullte Näherung:* Am einfachsten ist es natürlich,  $\Delta G_z$  als temperaturunabhängig, das heißt  $\Delta S_{z, T_c} = 0$  vorauszusetzen. Nach (3) wird diese Voraussetzung für genügend kleine Zusatzentropien der Mischung  $\Delta S_z$  oder für Temperaturen nahe der kritischen Entmischungstemperatur erfüllt sein. Schreiben wir nun für die Werte von  $\partial \Delta G_m / \partial x$  entlang der Löslichkeitskurve  $C$  — eine Funktion, die von den Wertepaaren von  $T$  und  $x$  entlang der Löslichkeitskurve abhängt und nach Gl. (1) die Eigenschaft hat, für korrespondierende Konzentrationen des Phasengleichgewichtes  $x^I$  bzw.  $x^{II}$  dieselben Werte aufzuweisen —, so erhalten wir aus Gl. (3) für Wertepaare von  $T$  und  $x$ , die aus der Löslichkeitskurve gegeben sind:

$$\frac{\partial \Delta G_{z, T_c}}{\partial x} = -RT \ln [x/(1-x)] + C. \quad (4)$$

Danach wäre  $\Delta G_{z, T_c}$  durch Integration zu gewinnen, wenn über  $C$  eine Aussage möglich wäre. Um hier weiter zu kommen, setzen wir (3) in (2)

ein und drücken  $\Delta G_z, T_c$  durch Integration von (4) [dabei muß im Integranden nach (4)  $T$  und  $x$  entlang der Löslichkeitskurve genommen werden] aus:

$$\begin{aligned}
 -C x^I + RT [x^I \ln x^I + (1 - x^I) \ln (1 - x^I)] - \int_0^{x^I} RT \ln [x/(1 - x)] dx + \\
 + \int_0^{x^I} C dx = -C x^{II} + RT [x^{II} \ln x^{II} + (1 - x^{II}) \ln (1 - x^{II})] - \\
 - \int_0^{x^{II}} RT \ln [x/(1 - x)] dx + \int_0^{x^{II}} C dx, \\
 \int_{x^{II}}^{x^I} C dx - C (x^I - x^{II}) = RT [x^{II} \ln x^{II} + (1 - x^{II}) \ln (1 - x^{II})] - \\
 - RT [x^I \ln x^I + (1 - x^I) \ln (1 - x^I)] - \int_{x^I}^{x^{II}} RT \ln [x/(1 - x)] dx. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen den beiden Termen auf der rechten Seite der Gl. (5) besteht nur darin, daß im ersten Term  $T$  die Temperatur des durch  $x^I$  bzw.  $x^{II}$  gegebenen Phasengleichgewichtes darstellt, während im zweiten Term  $T$  entlang der Löslichkeitskurve variiert. Solange die Temperatur des Phasengleichgewichtes von der kritischen Temperatur  $T_c$  nicht sehr verschieden ist, ist die prozentuale Änderung von  $T$  im zweiten Term unbedeutend,  $T$  kann dann vor das Integral gezogen werden, und die rechte Seite von Gl. (5) wird Null: Die Größe  $C$  ist daher eine Konstante. Wir werden später sehen, daß die Näherung, die darin besteht, die rechte Seite von (5) exakt gleich Null zu setzen,  $C$  also als konstant anzusehen, viel weniger einschneidend ist wie die Voraussetzung  $\Delta S_z, T_c = 0$ ; im Rahmen der nullten Näherung wird man daher  $C$  immer als konstant betrachten. Die physikalische Bedeutung dieser Aussage ist folgende: Die Steigung der Tangente, welche die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta G_m$  im heterogenen Bereich wiedergibt, ist für alle Temperaturen dieselbe, im besonderen auch dieselbe wie die Steigung der Tangente an die  $\Delta G_m$ -Kurve im kritischen Punkt, welche Steigung wir im weiteren mit  $c$  bezeichnen werden.

Erstreckt sich die Löslichkeitskurve über praktisch das gesamte Konzentrationsintervall, so ist es ohne wesentlichen Fehler möglich, die Werte für den Term  $RT \ln [x/(1 - x)]$  bis zu  $x = 0$  und  $x = 1$  zu extrapolieren. Dann kann  $c$  aus der Bedingung

$$\int_0^1 (\partial \Delta G_z, T_c / \partial x) dx = 0 \quad (6)$$

ermittelt werden. Diese Bedingung ergibt sich aus der Tatsache, daß

$$\Delta G_z = \int_0^x (\partial \Delta G_z / \partial x) dx \quad (7)$$

für  $x = 1$  definitionsgemäß verschwinden muß. Ist die Extrapolation zu den Grenzen des Konzentrationsintervalles nicht durchführbar, so muß irgendein  $\Delta G_{z, T_c}$ -Wert in dem Konzentrationsbereich der Entmischungskurve bekannt sein, damit  $c$  bestimmt werden kann. Im Fall des Beispiels Wasser—Triäthylamin wurde so der Wert von  $\Delta G_z$  für  $x = 0,5$ , der mit größter Sicherheit bekannt war, vorgegeben.

*Erste Näherung:* Geht man von der Voraussetzung  $\Delta S_{z, T_c} = 0$  ab, so liefert Einsetzen von (3) in (1) an Stelle von (4) die allgemeine Beziehung

$$\frac{\partial \Delta G_{z, T_c}}{\partial x} = -RT \ln [x/(1-x)] + C + (T - T_c) \partial \Delta S_{z, T_c} / \partial x. \quad (8)$$

Die relative Bedeutung der einzelnen Terme auf der rechten Seite von (8) folgt aus Tabelle 1. Gl. (8) setzt die Kenntnis von  $\Delta S_{z, T_c}$  voraus. Dazu sind unabhängige Messungen, z. B. solche von Mischungswärmen, erforderlich, die mit  $\Delta G_z$ -Werten nach der nullten Näherung kombiniert werden können, um  $\Delta S_z$  zu erhalten.

Tabelle 1. Die einzelnen Werte von  $T_c - T$  und die zugehörigen Terme von  $\partial \Delta G_z / \partial x$  (in cal/Mol) beim System Anilin (1)—Cyclohexan

$x_1$	$T_c - T$	$-RT \cdot$ $\cdot \ln [x/(1-x)]$	$(T - T_c) \cdot$ $\cdot \partial \Delta S_z / \partial x$	$C - c$	$\Delta G_z$
0,000				+ 17,08	0,0
0,050	29,786	+ 1596,05	- 234,12	- 14,87	72,39
0,069	21,947	+ 1451,04	- 165,04	- 15,82	96,93
0,094	15,620	+ 1291,94	- 103,09	- 15,55	127,03
0,125	10,643	+ 1128,83	- 54,41	- 13,35	161,08
0,159	6,854	+ 978,81	- 17,89	- 10,27	194,68
0,196	4,091	+ 837,17	- 1,19	- 6,82	227,00
0,242	2,192	+ 681,48	+ 5,39	- 3,93	260,94
0,293	0,995	+ 527,85	+ 3,70	- 1,74	290,87
0,339	0,238	+ 401,16	+ 0,79	- 0,05	311,44
0,385	0,059	+ 281,56	+ 0,16	- 0,35	326,34
0,420	0,0	+ 194,07	0,0	0,0	334,06
0,471	0,0	+ 69,83	0,0	0,0	339,90
0,504	0,059	- 9,62	+ 0,08	- 0,35	340,32
0,548	0,238	- 115,70	+ 0,24	- 0,05	336,82
0,592	0,995	- 223,06	+ 0,65	- 1,74	328,59
0,636	2,192	- 333,09	+ 0,81	- 3,93	315,48
0,682	4,091	- 452,52	+ 0,65	- 6,82	296,46
0,729	6,854	- 581,49	+ 0,48	- 10,27	270,99
0,771	10,643	- 704,21	+ 0,85	- 13,35	242,80
0,810	15,620	- 826,82	+ 3,44	- 15,55	211,83
0,845	21,947	- 945,70	+ 9,88	- 15,82	179,91
0,873	29,786	- 1044,95	+ 20,26	- 14,87	151,55
1				+ 17,08	0,0

Jetzt müssen wir uns noch mit dem zweiten Term der rechten Seite von Gl. (8) beschäftigen. Einsetzen von (3) in (2) ergibt, wenn man diesmal  $\Delta G_{z, T_c}$  durch Integration von (8) ausdrückt, an Stelle von (5)

$$\int_{x^{\text{II}}}^{x^{\text{I}}} C dx - C(x^{\text{I}} - x^{\text{II}}) = RT [x^{\text{II}} \ln x^{\text{II}} + (1 - x^{\text{II}}) \ln (1 - x^{\text{II}}) - x^{\text{I}} \ln x^{\text{I}} - (1 - x^{\text{I}}) \ln (1 - x^{\text{I}})] - \int_{x^{\text{I}}}^{x^{\text{II}}} RT [x/(1-x)] dx - \int_{x^{\text{I}}}^{x^{\text{II}}} (T_c - T) \frac{\partial \Delta S_{z, T_c}}{\partial x} dx - (T_c - T) (\Delta S_{z, x^{\text{I}}} - \Delta S_{z, x^{\text{II}}}). \quad (9)$$

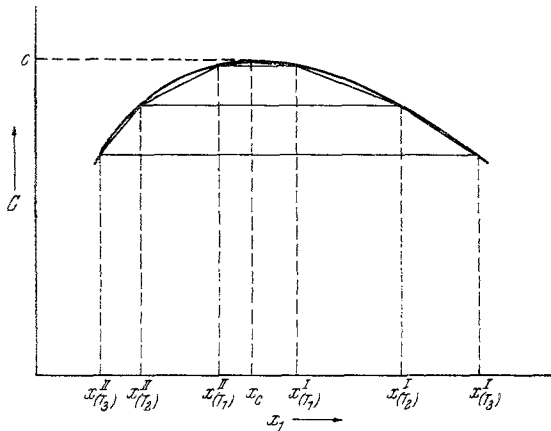


Abb. 1. Zur Berechnung von  $(C - c)$

Die linke Seite von Gl. (9) ist nun nichts anderes wie die in Abb. 1 dargestellte Fläche zwischen der  $C$ -Kurve und der (horizontalen) Sehne. Da wir die  $x^{\text{I}}$  bzw.  $x^{\text{II}}$  genügend knapp nebeneinander vorgeben können, läßt sich diese Fläche ohne nennenswerten Fehler durch eine Aufeinanderfolge von Trapezen approximieren (vgl. Abb. 1). Von jedem Trapez ist Fläche und Mittellinie bekannt, daher die Höhe leicht erhältlich. Die Summe der Höhen gibt den Ausdruck  $(C - c)$ , und zwar ist der Ausdruck negativ zu nehmen, wenn die Fläche nach (9) positiv herauskommt, und umgekehrt. Die Konstante  $c$  bestimmt man danach wie vorhin [Gl. (6)].

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

1. Die verwendeten experimentellen Daten: Die Entmischungskurve von Anilin—Cyclohexan wurde in der Nähe des kritischen Punktes von

*Atack* und *Rice*<sup>3</sup> mit großer Genauigkeit vermessen. Ein Teil ihrer Angaben, der die Entmischungskurve als Funktion der Dichte beinhaltet, mußte mittels der bekannten Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration als Funktion der Konzentration ausgedrückt werden<sup>4</sup>. Für Temperaturen, die von der kritischen weiter entfernt sind, wurden die von *Ebert*, *Tschamler* und *Wächter*<sup>5</sup> publizierten Messungen verwendet.

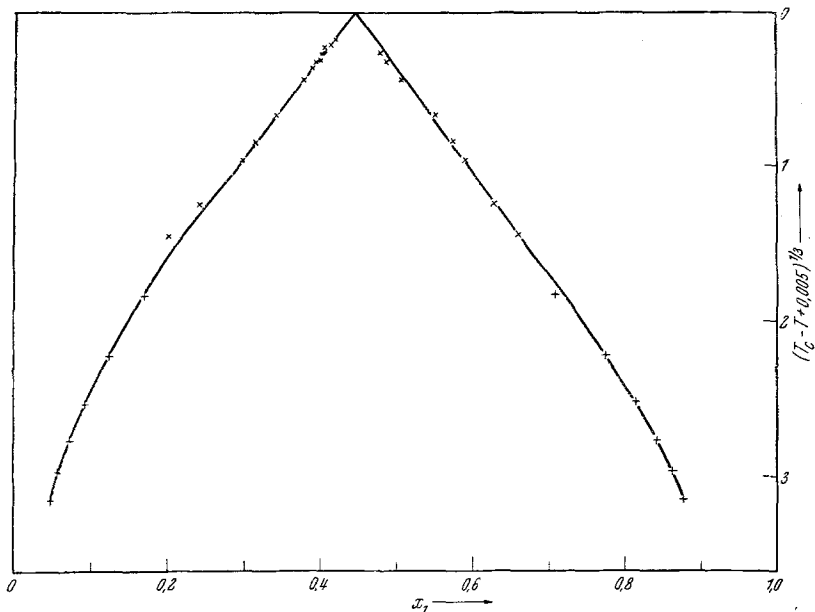


Abb. 2.  $(T_c - T + 0,005)^{1/3}$  von Anilin (1)—Cyclohexan. × Meßpunkte von *Atack* und *Rice*<sup>3</sup>, + Meßpunkte von *Ebert*, *Tschamler* und *Wächter*<sup>5</sup>. Die ausgezogene Linie entspricht den hier angenommenen Werten

Sämtliche Angaben wurden in einem Diagramm  $(T_c - T + 0,005)^{1/3}$  gegen  $x_1$  aufgetragen (Abb. 2), und eine die Streuungen nach Augenmaß ausgleichende Kurve durch die experimentellen Punkte gezogen. Von dieser Kurve wurden die der weiteren Berechnung zugrunde gelegten Punkte abgelesen; sie sind in Tabelle 1 angegeben.

An Dampfdruckmessungen liegen orientierende Messungen über den Gesamtbereich<sup>6</sup> und genaue Messungen an den beiden Enden des Kon-

<sup>3</sup> *D. Atack* und *O. K. Rice*, *Discuss. Faraday Soc.* **15**, 210 (1953); *J. Chem. Physics* **22**, 382 (1954). — *O. K. Rice*, *ibid.* **23**, 164 (1955).

<sup>4</sup> Dies geschah nach Angaben von *O. K. Rice* (persönliche Mitteilung).

<sup>5</sup> *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, *Mh. Chem.* **80**, 731 (1949).

<sup>6</sup> *L. Ebert*, *H. Tschamler*, *O. Fischer* und *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **81**, 551 (1950).

zentrationsintervall<sup>7</sup> vor, und zwar wurden jeweils die Aktivitätskoeffizienten der verdünnt vorliegenden Komponente mitgeteilt. Aus diesen Werten wurde nach der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung — durch numerische Integration mittels der *Simpson*-Formel —

Tabelle 2.  $\Delta G_z$ ,  $\Delta H$ ,  $T \Delta S_z$  (in cal/Mol) von Anilin(1)—Cyclohexan bei der kritischen Temperatur

$x_1$	$\Delta G_z$	$\Delta H$	$T \Delta S_z$
0,05	81,0	203,0	122,0
0,1	148,0	386,2	238,2
0,2	255,4	(585,4)	(330,0)
0,3	326,8	(581,0)	(254,2)
0,4	366,0	(526,8)	(160,8)
0,5	359,5	(459,5)	(100,0)
0,6	342,2	(414,2)	(72,0)
0,7	301,6	(364,6)	(63,0)
0,8	232,6	293,0	60,4
0,9	131,8	180,1	48,3
0,95	69,1	94,2	25,1

der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten der anderen Komponente berechnet und so  $\Delta G_z$  (für 40° C) erhalten. Diese Werte wurden noch mit einem einheitlichen Faktor auf  $T_c = 29,5^\circ$  C korrigiert. Das Resultat ist in Tabelle 2 angegeben.

Messungen der Mischungswärme wurden bei 25° C ausgeführt, leider aber nur in einem Diagramm wiedergegeben<sup>6</sup>. Die aus diesem Diagramm abgelesenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 angeführt. Die eingeklammerten Werte sind über den

Bereich der Mischungslücke, der bei 25° C — etwa 5° unterhalb der kritischen Temperatur — schon beträchtlich ist, interpoliert. Der stark unsymmetrische Verlauf der Mischungswärmen bedingt unverhältnismäßig große  $\Delta S_z$ -Werte für kleine  $x_1$ . Gewisse Diskrepanzen zwischen  $\Delta G_z$ -Werten aus Dampfdruckmessungen einerseits und der Entmischungskurve andererseits würden geringfügiger werden, wenn man die  $\Delta H$ -Werte im Bereich kleiner  $x_1$  als zu hoch ansehen könnte.

2. Die Bestimmung der Konstanten  $c$ : In Abb. 3 ist  $\partial \Delta G_z / \partial x$  gegen  $x$  aufgetragen, und zwar sowohl wie es sich nach Gl. (8) errechnet (die Details der Näherung werden später besprochen), als auch, wie es sich aus den zitierten Dampfdruckmessungen nach Anbringen der Temperaturkorrektur zurückrechnet. Man sieht, daß die Absolutwerte beider Grenzwerte (für  $x_1 = 0$  und  $x_1 = 1$ ) nach den Dampfdruckmessungen höher herauskommen als eine zwanglose Extrapolation der aus der Entmischungskurve berechneten Daten ergeben würde. Durch geeignete Wahl von  $c$  könnte daher nur an einem Ende des Konzentrationsintervalles völlige Übereinstimmung geschaffen werden. Es erscheint daher besser,  $c$  nach Bedingung (6) — also unabhängig von den Dampfdruckmessungen — zu ermitteln, wobei jedoch eine Extrapolation der

<sup>7</sup> L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. 82, 63 (1951). — H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem., N. F. 3, 355 (1955). — H. Röck und G. Schneider, ibid. 8, 154 (1956).

Daten erforderlich ist. Diese Extrapolation wurde folgendermaßen ausgeführt: Für die numerische Integration (siehe unten) wurde der Differenzenquotient  $\Delta(\partial AG_{z, T_c} / \partial x - C) / \Delta x$  ohnedies tabelliert. Aus dem Gang dieses Differenzenquotienten wurde auf die Differenz vom

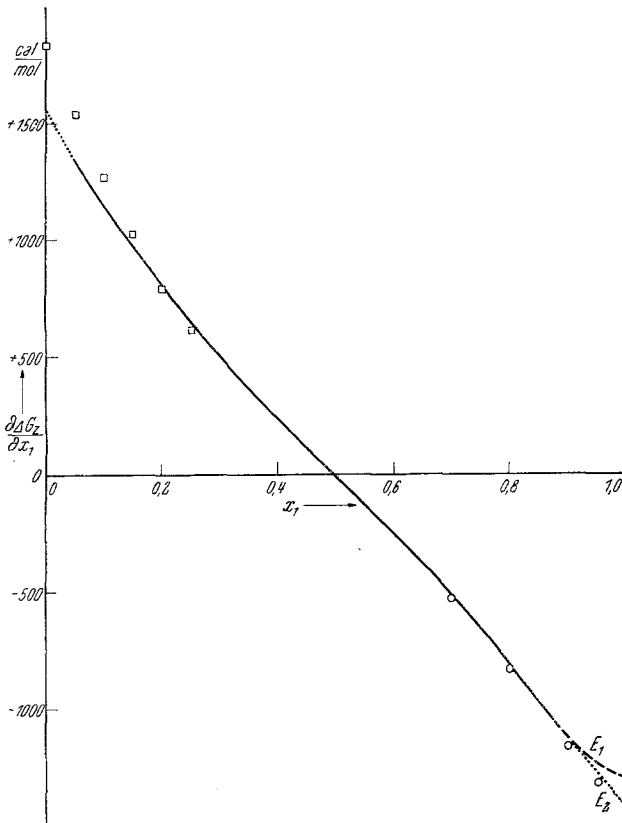


Abb. 3.  $\partial \Delta G_{z, T_c} / \partial x$  von Anilin(1)—Cyclohexan aus Dampfdruckmessungen<sup>7</sup> (□ nach Böck und Sieg, ○ nach Ebert, Tschamler und Kohler) und aus Entmischungskurven [ausgezogene Linie, nur die extrapolierten Teilstücke sind strichliert; beide Extrapolationen gegen  $x_1 = 1$  ( $E_1$  und  $E_2$ ) sind vermerkt]

letzten Punkt bis zur Grenze des Konzentrationsintervalles geschlossen. Natürlich kann eine gewisse Willkür nicht ausgeschlossen werden. Bildet man am Ende der gesamten Rechnung die Funktion  $\Delta G_{z, T_c}(x_1, x_2)$ , so wird man auch für die einzelnen Punkte dieser Funktion einen gleichmäßigen Gang des Differenzenquotienten erwarten. So kann unter Umständen die Extrapolation noch nachträglich korrigiert werden, und damit die Willkür auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Etwas zweifel-



haft blieb die Extrapolation von  $x_1 = 0,873$  auf  $x_1 = 1$ , da dieses Intervall etwas zu groß ist. Hier wurden zwei verschiedene Extrapolationen durchgerechnet ( $E_1$  und  $E_2$ ), die den wahren Funktionsverlauf mit größter Wahrscheinlichkeit eingabeln. Die nach diesen Extrapolationen angenommenen Grenzwerte sind in Abb. 3 vermerkt.

3. *Die Ausführung der numerischen Integrationen:* Im Verlauf der Rechnung ist sowohl die Funktion  $(\partial \Delta G_z, T_c / \partial x - C)$  als auch die Funktion  $(C - c)$  nach  $x$  numerisch zu integrieren. Diese Integrationen wurden nach der *Simpsonschen* Formel ausgeführt. Die Mittelwertbildung (das ist die Bestimmung des Funktionswertes für die Mitte eines Integrationsabschnittes) erfolgte im zweiten Fall aus einem Diagramm der Funktion. Im ersten Fall wäre dieses Vorgehen zu ungenau gewesen; hier wurde der Differenzenquotient  $\Delta(\partial \Delta G_z, T_c / \partial x - C) / \Delta x$  tabelliert und für jeden Integrationsabschnitt in der Weise in zwei Anteile (einer für die erste Hälfte, einer für die zweite Hälfte des Abschnittes) aufgespalten, daß der Gang des nun für die halben Abschnitte geltenden Quotienten gleichmäßig war. Das Ergebnis der Rechnung für die Extrapolation  $E_1$  ist in der letzten Spalte von Tabelle 1 angegeben.

### III. Das System Wasser (1)—Triäthylamin

1. *Die verwendeten experimentellen Daten:* Für die Entmischungskurve wurden ausschließlich die Messungen von *Kohler* und *Rice*<sup>8</sup> verwendet. Die Ablesung zusammengehöriger Konzentrationen des Phasengleichgewichtes erfolgte ähnlich wie bei dem System Anilin—Cyclohexan auf Grund eines Diagrammes, bei dem  $(T - T_c + 0,007)^{1/2}$  gegen  $x_1$  aufgetragen ist.

Dampfdruckmessungen wurden an dem vorliegenden System von *Kohler*<sup>9</sup> ausgeführt, und danach unter anderem die Funktionen  $\Delta G_z$  bei 18° C (das ist etwa 0,3° unter dem [hier *unteren*] kritischen Punkt) und  $\Delta S_z$  bei 10° C berechnet. Da spätere orientierende Messungen der Mischungswärme, die von anderen Autoren ausgeführt wurden<sup>10</sup>, die aus den Dampfdruckmessungen gewonnenen Angaben im wesentlichen bestätigten, so wurden diese verwendet. Dabei wurde  $\Delta S_z$  nicht von 10° C auf 18° C korrigiert, da über die Temperaturabhängigkeit dieser Größe auf Grund der zur Verfügung stehenden Daten keine sichere Aussage zu machen ist.

2. *Die Bestimmung der Konstanten c:* Da die Daten der Entmischungskurve nur das Konzentrationsintervall von  $x_1 = 0,54$  bis  $x_1 = 0,99$

<sup>8</sup> *F. Kohler* und *O. K. Rice*, *J. Chem. Physics*, im Druck.

<sup>9</sup> *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **82**, 913 (1951).

<sup>10</sup> *J. L. Copp* und *D. H. Everett*, *Discuss. Faraday Soc.* **15**, 174 (1953). — *A. Bellemans*, *J. Chem. Physics* **21**, 368 (1953).

umfassen, ist hier eine Extrapolation auf  $x_1 = 0$  unmöglich, so daß auch die Bedingung (6) nicht verwendet werden kann. Zur Ermittlung von  $c$  muß daher ein  $\Delta G_z$ -Wert vorgegeben werden. Auf Grund der Ergebnisse der Dampfdruckmessungen wurde für  $x = 0,5$   $\Delta G_z, T_c = 334,00$  cal/Mol gesetzt. Bis zu dieser Konzentration konnte die Entmischungskurve mit Sicherheit extrapoliert werden.

3. *Die Ausführung der numerischen Integrationen:* Gegenüber dem System Anilin—Cyclohexan ergab sich wegen der kleineren Integrationsabschnitte die Vereinfachung, daß zur Integration der Funktion ( $C - c$ ) die Anwendung der Sehnen-Trapez-Formel genügte. Sonst wurde wie bei dem System Anilin—Cyclohexan verfahren. Die so errechneten  $\Delta G_z$ -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.  $\Delta G_z, T_c$  für Wasser(1)—Triäthylamin, berechnet aus der Entmischungskurve (in cal/Mol)

$x_1$	0,500	0,636	0,7224	0,810	0,889	0,9364	0,9609	0,9749	0,9875
$\Delta G_z$	334,00	325,58	297,74	248,17	178,85	120,35	82,09	56,30	29,45

#### IV. Diskussion

1. *Diskussion der Methode:* Die Methode ist zur Ermittlung von  $\Delta G_z$  hervorragend geeignet, wenn a) genaue Messungen der Entmischungskurve in einem Konzentrationsintervall von  $x_1 = 0,1$  bis  $x_1 = 0,9$  und b) genügend verlässliche Messungen der Mischungswärme vorliegen. Wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, dann gehen nur folgende Fehler in  $\Delta G_z$  ein: 1. Ungenaue Extrapolation der Funktion ( $\partial \Delta G_z / \partial x - C$ ) zu den Rändern des Konzentrationsintervalles. Während die Summe der Fehler der Extrapolationen zu den beiden Grenzen des Konzentrationsbereiches in  $c$  eingeht, macht sich der Fehler der Extrapolation zu der einen Grenze in  $\Delta G_z = \int_0^x (\partial \Delta G_z / \partial x) dx$  bemerkbar. Wie Abb. 4 zeigt, muß man diese Fehlermöglichkeit wohl beachten, jedoch nicht sehr ernst nehmen. 2. Ungenügende Näherung der Funktion ( $C - c$ ). Wegen des geringen Einflusses der Funktion ( $C - c$ ) in  $\partial \Delta G_z / \partial x$  (vgl. Tabelle 1) können wir diese Fehlermöglichkeit vollkommen vernachlässigen. 3. Abweichung von der als linear vorausgesetzten Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_z$ . Dieser Fehler kann abgeschätzt werden, wenn Messungen von  $\Delta C_p$  vorliegen. Im allgemeinen wird man diesen Fehler vernachlässigen können, wenn man sich auf ein Temperaturintervall von weniger als  $30^\circ$  beschränkt, da dieser Fehler ja nur in einen Korrekturterm eingeht. Bei Systemen mit einem unteren kritischen Punkt wird man sich vielleicht auf ein noch engeres Temperaturintervall beziehen, da hier besonders große  $\Delta C_p$ -Werte zu erwarten sind. — Abschließend kann gesagt werden,

daß bei günstiger Lage der Mischungslücke die Ermittlung von  $\Delta G_z$  aus Entmischungskurve und Mischungswärmen ebenso sicher ausgeführt werden kann wie aus Dampfdruckmessungen. Aber selbst bei ungünstiger Lage der Mischungslücke bietet die Methode eine wichtige Möglichkeit der Kontrolle und Ergänzung von Dampfdruckmessungen, wie am Beispiel Wasser—Triäthylamin deutlich werden wird.

2. *Diskussion der Ergebnisse für das System Anilin—Cyclohexan:* Die Resultate werden am besten übersehen in einer Darstellung der Funktion

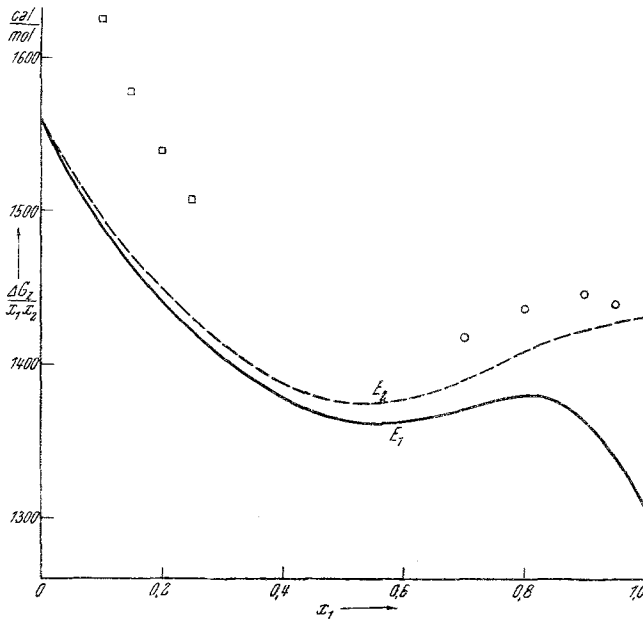


Abb. 4. Die Funktion  $\Delta G_z, T_c^j(x_1, x_2)$  von Anilin(1)—Cyclohexan. Die Verschiedenheit der beiden Kurven beruht auf der Wahl der Extrapolation. Die Punkte  $\square$  folgen aus den Dampfdruckmessungen von Röck und Sieg, die Punkte  $\circ$  aus den Messungen von Ebert, Tschanler und Kohler

$\Delta G_z, T_c^j(x_1, x_2)$ . Diese ist in Abb. 4 für die beiden Extrapolationen  $E_1$  und  $E_2$  gegeben, zugleich mit den  $\Delta G_z/(x_1, x_2)$ -Werten (diese für  $40^\circ \text{C}$ , unkorrigiert), welche aus den zitierten Dampfdruckmessungen folgen. Da  $\Delta G_z$  für  $T_c = 29,5^\circ \text{C}$  höher sein sollte wie für  $40^\circ \text{C}$ , so sind die aus der Entmischungskurve berechneten Werte durchwegs tiefer wie die aus den Dampfdruckmessungen ermittelten. Der Unterschied ist geringfügig (etwa 3%) auf der anilinreichen Seite, jedoch bedeutender (bis zu 8%) auf der cyclohexanreichen Seite. Eine Erklärung dieser Diskrepanzen fällt schwer, da sowohl der Verlauf der Entmischungskurve gesichert erscheint als auch die Dampfdruckmessungen sorgfältig ausgeführt sein

dürften. Am ehesten erscheinen noch die Messungen der Mischungswärmen revisionsbedürftig, wenn auch die Diskrepanzen durch Verwendung genauerer Daten von  $\Delta H$  kaum völlig zum Verschwinden gebracht werden können.

Der genaue Verlauf von  $\Delta G_z$  ist auch insofern von Interesse, als der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten (und damit von  $\Delta G_z$ ) bei diesem System Gegenstand mehrfacher Erörterung war. Ausgangspunkt war der Befund von *Ebert, Tschamler und Kohler*<sup>7</sup>, daß die Aktivitätskoeffizienten von Cyclohexan in Anilin — ähnlich wie die Aktivitätskoeffizienten einiger anderer flüchtiger Komponenten in einem relativ polaren Lösungsmittel — nicht mit immer wachsender Steigung in den Grenzwert für  $x = 0$  einlaufen, wie es die Theorie erfordern würde, sondern vor dem Erreichen des Grenzwertes ein Maximum ihres Anstieges durchlaufen und dann mit abnehmender Steigung in den Grenzwert eingehen. Auf Grund der von den Autoren angegebenen Messungen war die Abnahme der Steigung sogar so deutlich, daß es möglich erschien, daß der Einlauf in den Grenzwert mit der Steigung Null erfolgt. Spätere Messungen von *Neckel und Kohler*<sup>11</sup> an anderen Systemen — deren schwerflüchtige Komponente weniger polaren Charakter hatte — ergaben wieder die Abnahme der Steigung des Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente (bzw. deren Logarithmen) vor dem Einlaufen in

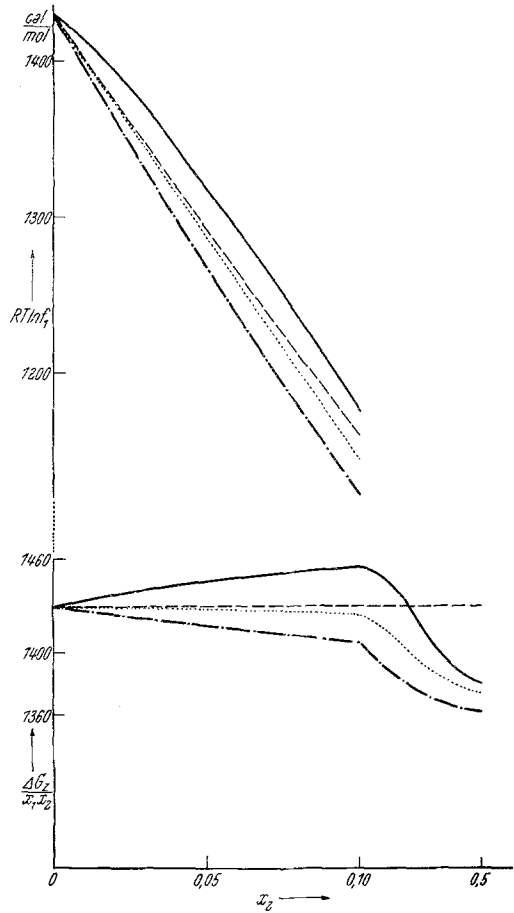


Abb. 5. Zum Zusammenhang zwischen Verlauf der Aktivitätskoeffizienten und Verlauf der Funktion  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$ . Nähere Erklärung im Text. Achtung! Der Abszissenmaßstab ist ab  $x = 0,1$  geändert

<sup>11</sup> A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. 87, 176 (1956). — F. Kohler und A. Neckel, ibid. 87, 199 (1956).

den Grenzwert; die Möglichkeit des Absinkens der Steigung bis auf den Wert Null wurde hier jedoch als unwahrscheinlich empfunden und daher nicht erörtert.

Es ist hier angebracht, an den Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten und dem der Funktion

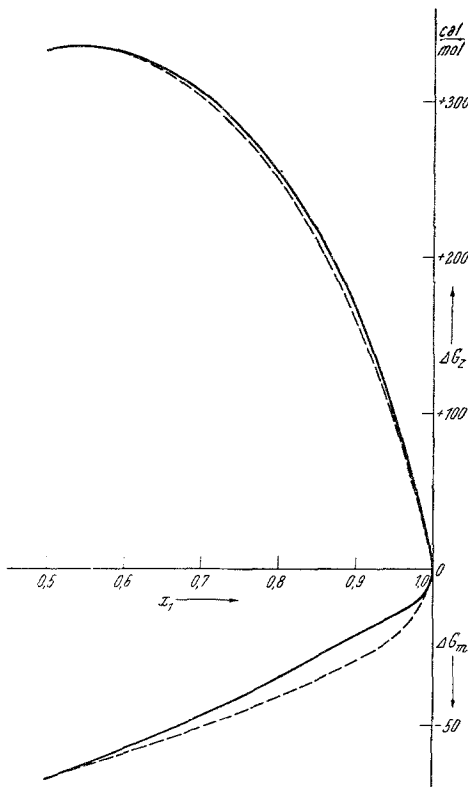


Abb. 6. Die gesamte und zusätzliche Freie Mischungsenergie von Wasser(1)—Triäthylamin bei  $T_c$  nach Dampfdruckmessungen (strichlierte Kurve) und aus der Entmischungskurve (ausgezogene Kurve)

zentrationsintervalles — hier im Einklang mit der theoretischen Forderung — ein Minimum zu erreichen. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß Kohler<sup>12</sup> zeigen konnte, daß der allgemeine Verlauf von Entmischungskurven konsistent ist mit  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$ -Kurven, die in der Mitte des Konzentrationsintervalles ein Minimum besitzen, für kleine Konzentrationen jedoch ein Maximum aufweisen. Bei realen Systemen, die oft beträchtliche Asymmetrien zeigen, kann es natürlich vorkommen, daß durch den unsymmetrischen Verlauf von  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  das Maximum bzw. Minimum unter-

<sup>12</sup> F. Kohler, J. Chem. Physics **23**, 1398 (1955).

$\Delta G_z/(x_1 x_2)$  zu erinnern. Symmetrie des Systems vorausgesetzt (wie es bei theoretischen Erörterungen immer geschieht), bedeutet ein streng parabolischer Verlauf der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten einen horizontalen Verlauf von  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  (Abb. 5, gestrichelte Kurven). Der von der Theorie bei endothermen Systemen auf Grund der geringeren Wahrscheinlichkeit ungleichartiger Kontakte geforderte Verlauf bedingt einen besonders steilen Abfall der Aktivitätskoeffizienten von ihrem Grenzwert und ebenso einen Abfall der Funktion  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  von ihrem Grenzwert (Abb. 5, strichpunktiierte Kurven), der zu einem Minimum dieser Funktion bei  $x = 0,5$  führt. Der von Ebert, Tschamler und Kohler mitgeteilte Befund entspricht einem erst flacheren, dann aber steilen Abfall der Aktivitätskoeffizienten von ihrem Grenzwert. Dem zunächst flacher als parabolisch erfolgenden Abfall entspricht ein Anstieg der Funktion  $\Delta G_z/x_1 x_2$  von ihrem Grenzwert (Abb. 5, ausgezogene Kurven), während der später steile Abfall der Aktivitätskoeffizienten dazu führt, daß die Funktion  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  ein Maximum durchläuft und dann wieder absinkt, um in der Mitte des Kon-

drückt wird; die Tendenz zur Ausbildung der Extremwerte bleibt jedoch bestehen (vgl. als Beispiel  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  von Brombenzol—Cyclohexan<sup>11</sup>).

Nun haben kürzlich *Röck* und *Schneider*<sup>7</sup> die Aktivitätskoeffizienten von Cyclohexan in Anilin bei kleinen Cyclohexankonzentrationen gemessen. Ihrer Meinung nach lassen sich die Meßpunkte — die mit denen von

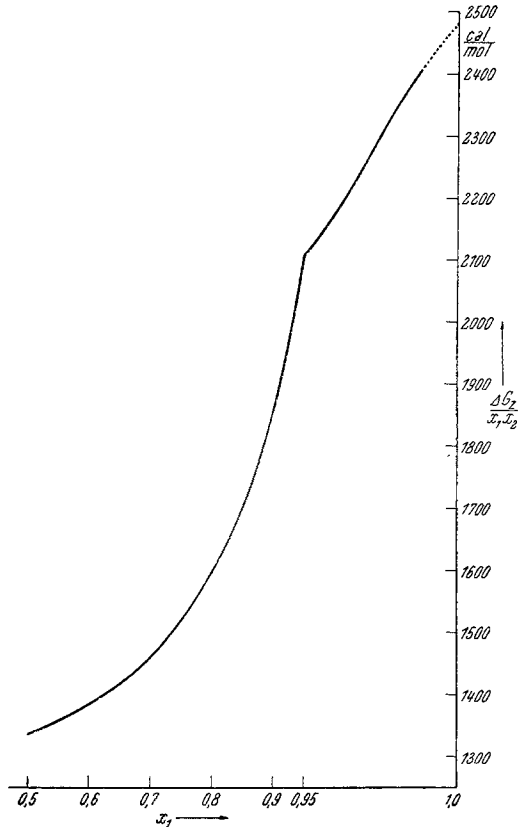


Abb. 7. Die Funktion  $\Delta G_z, T_e/(x_1 x_2)$  von Wasser (I)—Triäthylamin. Achtung! Der Abszissenmaßstab ist ab  $x_1 = 0,95$  geändert

*Ebert*, *Tschamler* und *Kohler* weitgehend übereinstimmen — am besten mit einem konstanten Anstieg der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten interpretieren, im Gegensatz zu dem oben wiedergegebenen Befund. Abgesehen davon, daß auch die Daten von *Röck* und *Schneider* mit einer konkaven Kurve mindestens ebensogut zu interpretieren wären wie mit einer Geraden, bedeutet selbst ein konstanter Anstieg der Aktivitätskoeffizienten (genauer: ihrer Logarithmen) in der Grenze einen Widerspruch zur theoretischen Erwartung (wie das in Abb. 5 durch die punktierten Kurven schematisch dargestellt ist). Das wird bestens illustriert

durch den in Abb. 4 gezeigten Verlauf der  $\Delta G_z, T_c/(x_1 x_2)$ -Kurve, die für kleine Cyclohexankonzentrationen ein Maximum (nach der Extrapolation  $E_1$ ) oder zumindest die Tendenz zur Ausbildung eines solchen (nach der Extrapolation  $E_2$ ) zeigt.

3. *Diskussion der Ergebnisse für das System Wasser—Triäthylamin:* Vergleicht man für dieses System  $\Delta G_z$ -Werte aus Dampfdruckmessungen mit solchen, die aus der Löslichkeitskurve berechnet wurden, so muß man sich der Tatsache bewußt bleiben, daß bei der hier vorgenommenen Berechnung der Wert  $\Delta G_z = 334$  cal/Mol für  $x = 0,5$  für die Bestimmung der Konstanten  $c$  als richtig vorausgesetzt wurde. Insofern ist die Übereinstimmung der nach den beiden Methoden gewonnenen  $\Delta G_z$ -Werten eine willkürliche. Trotz dieser Einschränkung kann das weitgehende Zusammenfallen der nach den beiden Methoden gewonnenen  $\Delta G_z$ -Kurven als Anzeichen für die allgemeine Richtigkeit der  $\Delta G_z$ -Werte angesehen werden (vgl. Abb. 6). Die aus der Entmischungskurve ermittelten Daten erscheinen deswegen noch vertrauenswürdiger, weil die daraus konstruierte  $\Delta G_m$ -Kurve (Abb. 6) bei der kritischen Konzentration ( $x_1 = 0,92$ ) die geringste Krümmung aufweist, während die aus Dampfdruckmessungen folgende  $\Delta G_m$ -Kurve die geringste Krümmung bei niedrigeren Konzentrationen zeigt.

Der Vorteil der Methode der Berechnung von  $\Delta G_z$  aus der Entmischungskurve liegt hier aber nicht nur darin, eine Kontrolle bzw. eine Korrektur der aus Dampfdruckmessungen gewonnenen Werte zu ermöglichen, sondern auch darin, den genauen Verlauf von  $\Delta G_z$  in dem Konzentrationsintervall zwischen  $x_1 = 0,9$  und  $x_1 = 1$  ermitteln zu helfen, da sich in diesem Konzentrationsintervall die Entmischungskurve viel sicherer bestimmen läßt wie die Dampfdruckkurve. Die aus den Daten der Entmischungskurve berechnete Funktion  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  ist in Abb. 7 dargestellt. Sie steigt für wachsendes  $x_1$  außerordentlich stark an; für  $x_1 = 0,973$  besitzt sie offenbar einen Wendepunkt und läuft mit abnehmendem Anstieg in ihren Grenzwert ein. Während die genaue Lage des Grenzwertes von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen abhängt, dürfte die Tatsache, daß die Funktion  $\Delta G_z/(x_1 x_2)$  einen Wendepunkt besitzt und konkav in den Grenzwert einläuft, zwingend aus der Form der Entmischungskurve hervorgehen.

Diese Arbeit wurde am Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina, U. S. A., begonnen, anläßlich eines Aufenthaltes, der mir durch ein Stipendium der International Cooperations Administration ermöglicht wurde. Herrn Professor *O. K. Rice* und Herrn Dr. *A. Neckel* danke ich für wertvolle Diskussionen, Herrn Professor *G. Porod* für einen Hinweis, der zu einer wesentlichen Vereinfachung der Methode führte.