

# Kryoskopische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrytmischungen\*

Von

**R. J. Munn\*\* und F. Kohler**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Es wurde eine Methode entwickelt, welche die Aufnahme von Schmelzkurven von binären Nichtelektrytmischungen mit einer Genauigkeit von  $0,001^\circ$  (und dementsprechend von etwa 0,00001 im Molenbruch) gestattet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an Hand von Erwärmungskurven, die bei konstanter Wärmezufuhr mit einem Thermistor aufgenommen wurden.

Die Methode wurde auf die Systeme 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)-n-Hexan und Anilin-(1)-Cyclohexan angewendet und sollte hier der Überprüfung und Ergänzung der Daten dienen, die früher aus Dampfdruckmessungen<sup>1</sup> und Messungen der Löslichkeitskurve<sup>2</sup> abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung mit den früheren Resultaten ist bei dem System Trichlorbenzol-Hexan ausgezeichnet, bei dem System Anilin-Cyclohexan annehmbar. Die nun genauer zu bestimmenden  $\ln f_1/x_2^2$ -Kurven ( $f_i$  Aktivitätskoeffizient,  $x_i$  Molenbruch der Komponente  $i$ ) zeigen bei dem Übergang von verdünnter zu konzentrierterer Lösung eine

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik in Halle (Saale) 24.—26. Juni 1959.

\*\* Derzeit Department of Physical and Inorganic Chemistry, The University, Bristol 8. England.

<sup>1</sup> A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. **87**, 176 (1956); F. Kohler und A. Neckel, ibid., 199; L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler, ibid. **81**, 551 (1950); L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, ibid. **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).

<sup>2</sup> F. Kohler, Mh. Chem. **88**, 388 (1957).

plötzliche Änderung, als ob mit Erhöhung der Konzentration der Komponente 2 eine plötzliche Änderung der molekularen Struktur der Lösung einherginge. Dieser Befund steht zwar mit früheren Beobachtungen<sup>1, 2</sup> in qualitativer Übereinstimmung, konnte aber bisher nicht so scharf formuliert werden.

### I. Einleitung

Bis jetzt wurden Aktivitätskoeffizienten in Mischungen von Nichtelektrolyten fast ausschließlich aus Dampfdruckmessungen abgeleitet<sup>3</sup>. Die so gewonnenen Werte werden aber im Randbereich des Konzentrationsintervalls rasch ungenauer, so daß eine genaue Festlegung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten im Bereich  $0,90 < x < 1$  sehr schwierig ist und selten versucht wurde. Da wir in früheren Arbeiten gefunden hatten<sup>4</sup>, daß der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten in diesem Bereich von der theoretischen Erwartung abweicht, sind wir nun bestrebt, den Konzentrationsverlauf mit verschiedenen Methoden zu bestimmen, wie das bei Elektrolytlösungen schon lange geübt wurde.

Eine kryoskopische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten ist zwar bei Nichtelektrolytmischungen schwieriger als bei Elektrolytlösungen, weil (1) das Lösungsmittel nicht so leicht rein, gut kristallisierbar und in beliebiger Menge zur Verfügung steht wie Wasser, (2) die Aktivitätskoeffizienten bei Nichtelektrolytmischungen zahlenmäßig viel kleiner sind und (3) die Konzentration der Lösung — in Gegenwart von fester Phase — nicht gleichzeitig mit deren Temperatur bestimmt werden kann, wie bei Elektrolytlösungen etwa durch Leitfähigkeitsmessungen.

Um die Methode auch bei schlecht kristallisierbaren Lösungsmitteln anwenden zu können, legten wir uns auf die Aufnahme von Erwärmungskurven fest. Besonderes Gewicht sollte auf die tatsächliche Herstellung des Gleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase gelegt werden: Gute Rührung, Bildung kleiner Kriställchen, und langsame, genau regelbare Wärmezufuhr erschien wesentlich. Die Temperaturmessung sollte so genau sein, daß sie keine zusätzlichen Fehler verursacht, und über einen weiten Temperaturbereich möglich sein. Daher kamen praktisch nur Widerstandsthermometer oder Thermistor in Frage. Wir wählten letzteren.

<sup>3</sup> Zu den Ausnahmen zählen z. B. die Arbeiten von *G. Scatchard* und *M. A. Benedict*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 837 (1936) — vgl. dazu auch *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 408 (1957) — und von *A. E. Korvezee*, *P. M. Heertjes*, *W. J. Hessel* und *K. M. Knip*, Chemisch Weekblad **42**, 363 (1946) sowie von *A. Giacalone*, Gazzetta chim. Ital. **72**, 378 und 429 (1942), und neuerdings von *L. Jannelli* und *P. G. Orsini*, Gazzetta chim. Ital. **89**, 1473 und 1488 (1959).

<sup>4</sup> Vgl. die in den ersten beiden Anmerkungen zitierten Arbeiten sowie *A. Neckel* und *H. Volk*, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

## II. Experimentelle Methodik

Die verwendete Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Dewar-Gefäß (Abb. 1), das allseits von einem Vakuummantel umgeben ist. Auch der Schliffstopfen ist evakuierbar. Das Vakuum wird von einer ständig arbeitenden Oldiffusionspumpe erzeugt, nach Prüfung mit einer Entladungsrohre ist es zweifellos besser als  $10^{-4}$  Torr. Fallweise wird zur besseren Wärmeleitung — z. B. zum Ausfallen der Kristalle — trockene Luft in den Vakuummantel eingelassen.

Die Innenwand des Dewars ist am Grunde eingedellt. Auf der Delle sitzt eine Metallkappe (rostfreier Stahl), auf welcher der Magnetrührer (Weicheisen, vernickelt und verchromt) gelagert ist. Der Rührer wird durch einen starken Permanentmagneten betätigt, der in einem Gehäuse um den Dewar rotiert. Der Schliffstopfen besitzt zwei Durchführungen: Ein Röhrchen zum Einfüllen der zu messenden Lösung und ein Rohr zur Einführung des Thermistors. Bei dem Einfüllen der Lösung muß das Rohr zur Einführung des Thermistors ein wenig angehoben werden, damit der Druck sich ausgleichen kann. Die Lösung steht etwa bis zum angedeuteten Niveau im Meßgefäß, entsprechend einem Volumen von 16 ccm.

Das gesamte Meßgefäß bis unter den Stopfen befindet sich in einem Thermostaten, der bei der Aufnahme der Erwärmungskurven um einen konstanten Betrag ( $0,5^\circ$  bis  $6,0^\circ$ ) über der Innentemperatur des Dewars gehalten wird, so daß eine konstante Wärmezufuhr gewährleistet ist. Die zu messende Lösung wird in einem Spezialwägglas<sup>5</sup> hergestellt und durch das Einfüllrörchen in das Meßgefäß gedrückt. Der Thermistor ist ein Miniatur-NTC-Widerstand von Philips mit einem Widerstand von 1500 Ohm bei  $25^\circ$  C, der gleich in einem Weichglasrohr eingeschmolzen geliefert wird. Das Glasrohr wurde, wie angedeutet, in den Schliffstutzen eingekittet. Der Kitt wurde durch eine Schicht Silberamalgam vor einer allfälligen Einwirkung der Dämpfe der Lösung geschützt.

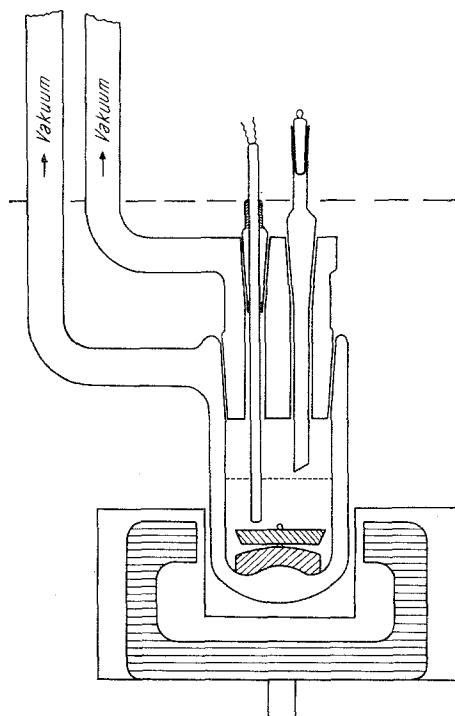


Abb. 1. Querschnitt durch das Meßgefäß

<sup>5</sup> F. Kohler und E. Rott, Mh. Chem. **85**, 703 (1954). Damit die dort erwähnten Dampfraumkorrekturen sicher angebracht werden können, ist es notwendig, die Sättigung des Dampfraumes abzuwarten, was etwa 1 Stde. nach Einfüllen der flüchtigen Komponente gegeben ist.

Der Widerstand des Thermistors wird in einer Brückenschaltung gemessen (Abb. 2). Vorschaltwiderstand und Mikroampermeter gestatten, die Stromstärke auf  $0,6 \pm 0,001$  mA konstant zu halten; dies ist wichtig, da die Joulesche Wärme von der kleinen Thermistorperle nur langsam abfließt und diese daher selbst bei so geringen Stromstärken gegenüber der Umgebung um wenige Zehntel Grad überhitzt ist. Die verwendeten Widerstände sind Präzisionswiderstände der Fa. Norma, das Nullpunktsgalvanometer ein Zernike-Galvanometer (Fa. Kipp & Zonen). Eine Änderung des Abgleichwiderstandes um 0,1 Ohm verursacht (bei etwa  $17^\circ\text{C}$  entsprechend

einem Widerstand des Thermistors von nicht ganz 2000 Ohm) einen Ausschlag des Lichtzeigers um 2 cm.

Der Thermistor wird Tag und Nacht unter Strom gehalten. Wenn nicht gemessen wird, steht er frei im Raum, so daß die Wärme abfließen kann. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als notwendig, um ständig reproduzierbare Widerstandswerte zu erhalten. Nach Abschalten und Wiedereinschalten des Stromes braucht der Thermistor Stunden, um auf seine früheren Widerstandswerte zu kommen. Hingegen beobachteten wir bei Einhaltung eines konstanten Stromflusses denselben Widerstandswert

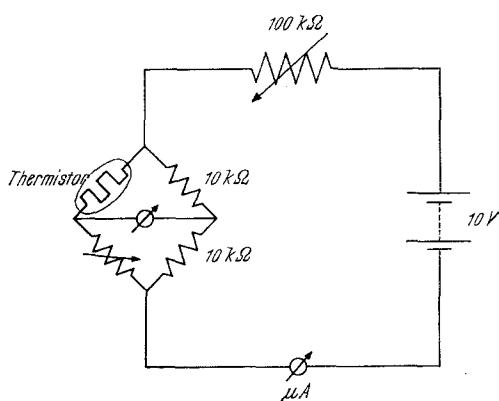


Abb. 2. Verwendete Brückenschaltung

für den Schmelzpunkt von Reinstoffen noch nach Monaten. Eine zweite Vorsichtsmaßregel — die wohl hauptsächlich zur Verhinderung von Thermo- spannungen diente — war, daß die gesamte Apparatur in einem Raum weitgehend konstanter Temperatur untergebracht war.

Die Eichung des Thermistors erfolgte mittels eines geeichten, in  $1/100^\circ$  geteilten Beckmannthermometers. Zwei aufeinanderfolgende Einstellungen des Beckmannthermometers wurden mit Hilfe des Kriteriums vorgenommen, daß gleichen Widerstandswerten gleiche Temperaturen entsprechen. Als Fixpunkt diente schmelzendes Eis. Bei  $+20^\circ\text{C}$  verglichen wir die so errechnete Temperatur (entsprechend einem fünfmaligen Umstellen des Beckmannthermometers) mit der Anzeige eines Höppler-Thermometers (Hg-Thermometer von  $+19^\circ\text{C}$  bis  $+21^\circ\text{C}$ , in  $1/100^\circ$  geteilt), das uns aus früheren Versuchen als auf  $\pm 1/1000^\circ\text{C}$  genau bekannt war. Die Diskrepanz betrug  $0,003^\circ\text{C}$ . Zur Umrechnung von Widerstand des Thermistors auf Temperatur wurde aus der Eichung eine Näherungsformel der Art

$$1/T = A \log R + B(C - R)^2 + D$$

abgeleitet und die kleinen Abweichungen von dieser Näherungsformel (die weniger als  $0,01^\circ$  entsprachen) graphisch festgehalten.

Zur Extrapolation der Erwärmungskurven auf den Schmelzpunkt der zu messenden Lösung trugen wir Widerstand gegen Zeit auf (Abb. 3). Es sollte eigentlich  $1/T$  gegen Zeit<sup>6</sup> und daher  $\ln R$  gegen Zeit linear ver-

<sup>6</sup> Vgl. z. B. H. Kienitz in *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, herausgegeben von E. Müller, Band II (Analytische Methoden) S. 803ff. Stuttgart 1953.

laufen, aber innerhalb des kleinen Intervalls in den Werten von  $R$ , das bei der Aufnahme einer Erwärmungskurve durchlaufen wurde, erwies sich der Auftrag von  $R$  gegen Zeit als völlig linear. Manchmal weichen Punkte bis zu 0,1 Ohm von der Geraden ab; es handelt sich vermutlich darum, daß zuweilen nicht genügend Kriställchen in der unmittelbaren

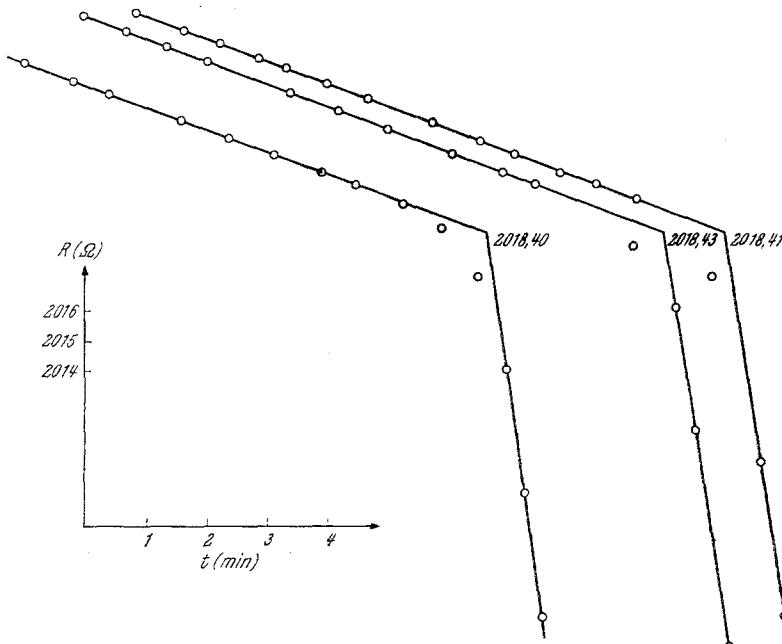


Abb. 3. Erwärmungskurven einer Trichlorbenzol-Hexan-Mischung

Umgebung des Thermistors sind, so daß eine geringfügige Überhitzung als Folge der ungenügenden Gleichgewichtseinstellung eintritt; aus diesem Gesichtspunkt heraus wurden immer die Punkte zur Geraden verbunden, die höheren Widerständen (tieferen Temperaturen) entsprachen. Bei der Aufnahme der Erwärmungskurve eines Reinstoffes muß man besonders darauf achten, die Kristallisation so zu leiten, daß nicht zu große Kriställchen entstehen, damit die eben geschilderten Abweichungen von der Gleichgewichtseinstellung nicht mehr ins Gewicht fallen; ferner soll bei Reinstoffen die Temperatur des Thermostaten nur wenig über der Innentemperatur des Dewars liegen, damit das Aufschmelzen langsam erfolgt. Die bei der Aufnahme verschiedener Erwärmungskurven derselben Lösung für den Schmelzpunkt extrapolierten Widerstandswerte lagen meist innerhalb eines Intervalls von 0,05, immer jedoch innerhalb 0,1 Ohm.

Um sicher zu sein, daß wir die Extrapolation auf den Schmelzpunkt der zu messenden Lösung in dem Widerstand-Zeit-Diagramm korrekt vornahmen,

berechneten wir die Steigungen der Geraden, ausgedrückt in Temperaturzunahme pro Zeit. Es sollte ja nach dem Aufschmelzen der Kristalle gelten:

$$\frac{\text{Temperaturzunahme}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{einfließende Wärmemenge}}{\text{Zeit}} \cdot \frac{1}{\text{Wasserwert}}$$

Der Wasserwert des Gefäßes setzt sich dabei zusammen aus der spezifischen Wärme der Lösung (ca. 6,5 cal/Grad für Trichlorbenzol-reiche Lösungen), der spezifischen Wärme von Metallkappe und Rührer (4,0 cal/Grad) und schließlich der spezifischen Wärme der mit der Lösung in Kontakt stehenden Glasteile. Vor dem Aufschmelzen der Kristalle ist jedoch zu dem Wasserwert das Produkt aus Schmelzwärme und der Zahl der pro Grad aufschmelzenden Mole des Lösungsmittels hinzuzufügen. Das Verhältnis der zeitlichen Temperaturzunahme vor und nach Aufschmelzen der Kristalle ist daher gegeben durch den Ausdruck  $W/(W + L' \frac{dn_1}{dT})$ . Da bei bekannter Schmelzwärme und bekannter Konzentration der Lösung der zweite Term des Nenners gegeben ist, läßt sich  $W$  aus dem Verhältnis der Steigungen vor und nach Aufschmelzen der Kristalle berechnen. Entsprach die Gerade vor dem Aufschmelzen der Kristalle der tatsächlichen Gleichgewichtseinstellung, d. h. fand keine Überhitzung statt, und entsprach die Gerade nach Aufschmelzen der Kristalle der Temperaturzunahme der flüssigen Phase, d. h. fand kein verzögertes Aufschmelzen von einigen Kristallresten statt, so muß  $W$  bei verschiedenen Lösungen denselben Wert ergeben. Daß dies tatsächlich innerhalb der Reproduzierbarkeit von Wärmeübergängen der Fall ist, zeigt Tab. 1 an Hand von einigen Lösungen der untersuchten Systeme. Die Werte von  $W = 13,5-15,5$  cal/grad entsprechen einer spezifischen Wärme der mit der Lösung in Kontakt stehenden Glasteile von 3-5 cal/grad, was vernünftig erscheint. Ist einmal  $W$  bekannt, so läßt sich die obige Überlegung darauf

Tabelle 1. Wasserwerte und zeitliche Erwärmung des  
Meßgefäßes

Mischung	1 = Trichlorbenzol						1 = Anilin					
	$x_1 = 1$	1	0,96	0,94	0,90	$x_1 = 1$	0,98	0,97	0,95	0,04	0,03	0,02
Wasserwert (cal/grad)	—	—	13,90	15,10	15,50	—	14,50	16,00	14,10	13,80	15,00	14,50
$\Delta T$ (°C)	0,50	1,00	3,70	5,70	2,40	0,50	1,00	2,00	2,70	2,70	3,10	0,50
pro Min. ein- fließende												
Wärmemenge	0,95	1,20	3,02	3,58	2,52	0,81	1,26	1,80	2,51	2,21	2,51	1,01
$0,6 + 0,6 \Delta T$	0,90	1,20	2,82	4,02	2,04	0,90	1,20	1,80	2,20	2,20	2,50	0,90

anwenden, um bei Reinstoffen aus der geringfügigen Temperaturzunahme der mit Kristallen im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit  $dn_1/dT$  und damit den Molenbruch der Verunreinigung zu berechnen. Schließlich läßt sich noch die pro Zeit einfließende Wärmemenge berechnen, eine für die Apparatur charakteristische und interessante Größe. Die Werte der Tab. 1 ergeben dafür  $0,6 + 0,6 \Delta T$  cal/min. Hierbei bedeutet  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Lösung im Meßgefäß und Thermostaten. Vom konstanten Betrag 0,6 dürfte fast alles als Rührwärme zu interpretieren sein. Die Wärmezufuhr durch den Thermistor kann nur wenige Prozent davon betragen.

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

1,2,4-Trichlorbenzol wurde im Vak. fraktioniert destilliert, mehrfach sehr langsam fraktioniert kristallisiert und über Natriumsulfat p. a aufbewahrt. Der Schmelzpunkt

war  $17,381^\circ\text{C}$ . Aus der Schmelzkurve folgte ein Molenbruch an Verunreinigungen (vermutlich isomeren Trichlorbenzolen) von 0,0092, womit sich für die reine Verbindung ein korrigierter Schmelzpunkt von  $17,745^\circ\text{C}$  ergibt.

n-Hexan wurde sorgfältig fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt;  $n_{\text{D}}^{20} = 1.37470$ .

Die Schmelzwärme von 1,2,4-Trichlorbenzol wurde bestimmt, indem in Mischungen mit n-Hexan und mit Mesitylen die Gefrierpunkterniedrigung pro Molenbruch gelöster Stoff bestimmt wurde und die Größe  $RT_f T x_2 / \Delta T$  auf  $x_2 \rightarrow 0$  extrapoliert wurde (Abb. 4). Hierbei bedeutet  $R$  die Gaskonstante,  $T_f$  den Schmelzpunkt des Reinstoffes (hier Trichlorbenzol),  $T$  den Schmelzpunkt der Mischung,  $x_2$  den Molenbruch des gelösten Stoffes und  $\Delta T = T_f - T$ . Die Extrapolation beruht darauf, daß man in

$$\ln x_1 + \ln f_1 = -\frac{L'' \Delta T}{RT_f T} + \frac{\Delta C_p'' \Delta T^2}{2RT_f T} + \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} \Delta T \quad (1)$$

für  $x_1 = 1 - x_2$  setzt und den Logarithmus in eine Reihe entwickelt, für  $\ln f_1 = a x_2^2$  setzt und alle Terme von höherer als der zweiten Potenz in  $x_2$  in Gl. (1) vernachlässigt. Dann erhält man

$$\frac{RT_f T x_2}{\Delta T} = L'' \left\{ 1 + x_2 \left( a - 0,5 - \frac{\Delta C_p'' RT_f T}{2(L'')^2} \right) \right\} \quad (2)$$

In den Gl. (1) und (2) bedeuten  $x_1$  den Molenbruch des Lösungsmittels,  $f_1$

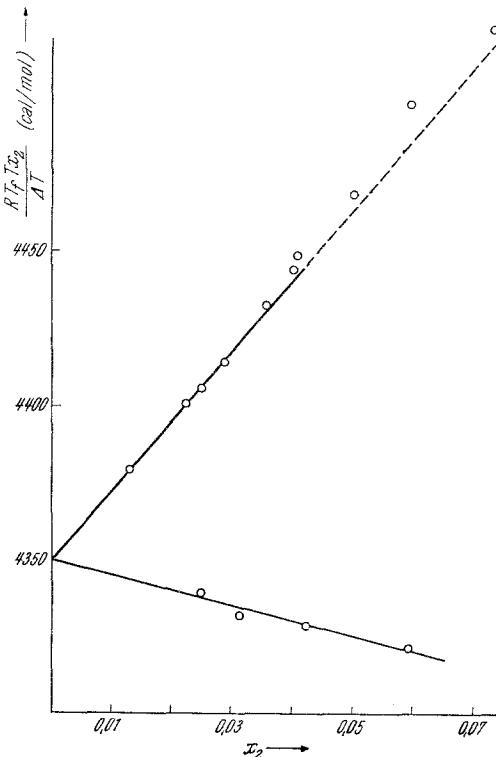


Abb. 4. Zur Bestimmung der Schmelzwärme von 1,2,4-Trichlorbenzol

seinen Aktivitätskoeffizienten,  $L''$  die Schmelzwärme, und  $\Delta C_p''$  die Differenz der spezifischen Wärmen von fester und flüssiger Phase am Schmelzpunkt. Nach Abb. 4 ergab sich für Trichlorbenzol  $L'' = 4350 \text{ cal/mol}^7$ . Für  $\Delta C_p''$  finden sich in der Literatur keine Anhaltspunkte. Auf Grund der Werte von ähnlich gebauten Verbindungen schätzen wir  $\Delta C_p''$  zwischen 3,5 und 7 cal/gradmol, und rechneten zunächst mit beiden Zahlen. Da der entsprechende Term aber in diesem System nur eine geringfügige Korrektur bedeutet, geben wir im folgenden nur die Angaben, die sich auf  $\Delta C_p'' = 3,5 \text{ cal/gradmol}$  beziehen.

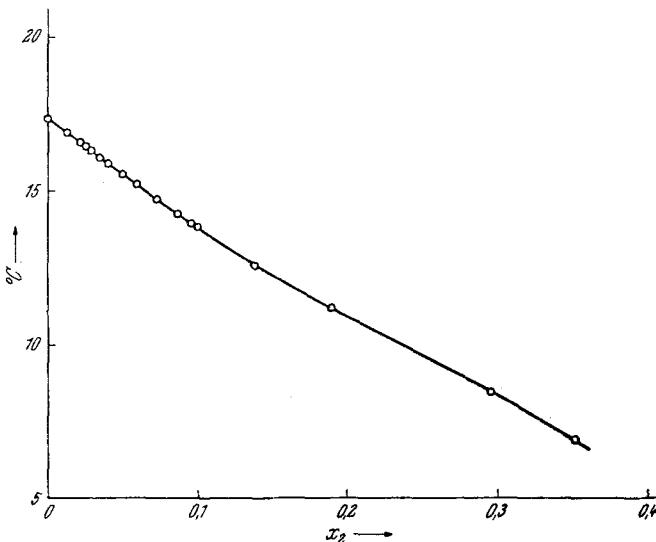


Abb. 5. Die Schmelzkurve der Lösungen von n-Hexan in 1,2,4-Trichlorbenzol

Die Schmelzkurve des Systems zeigt Abb. 5, die gemessenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Daraus wurden nach Gl. (1) die Aktivitätskoeffizienten von Trichlorbenzol ausgerechnet. (Der Term mit  $\partial \ln f_1 / \partial T$  mußte nur bei den höchsten Hexan-konzentrationen berücksichtigt werden. Dort wurde  $\partial \ln f_1 / \partial T$  der Arbeit von Neckel und Kohler, Anm. 1, entnommen.) Um die feineren Details von dessen Konzentrationsverlauf zu ersehen, ist in Abb. 6 der dekadische Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch  $x_2^2$ , aufgetragen (ausgezogene Kurve)<sup>8</sup>. Der deutliche Sprung, den  $\log f_1 / x_2^2$  bei  $x_1 = 0,83$  erfährt, hat wegen der

<sup>7</sup> G. W. Sears und E. R. Hopke, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2575 (1949) errechnen aus dem Winkel, mit dem sich die Dampfdruckkurven von flüssiger und fester Phase schneiden,  $L'' = 3700 \text{ cal/mol}$ .

<sup>8</sup> Diese Art des Auftrages wurde schon von A. E. Korvezee, Discussions Faraday Soc. **15**, 255 (1953) vorgeschlagen.

Tabelle 2. Schmelzpunkte und Aktivitätskoeffizienten des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol (1) — n-Hexan

$x_1$	$t$ (°C)	$\Delta T$	$^{10}\log f_1$
1,00000	17,380	0,000	0,000000
0,98737	16,900	0,480	0,000101
0,97827	16,554	0,826	0,000217
0,97552	16,451	0,929	0,000277
0,97187	16,315	1,065	0,000364
0,96472	16,053	1,327	0,000588
0,96032	15,891	1,489	0,000736
0,95998	15,879	1,501	0,000759
0,95002	15,518	1,862	0,001179
0,94109	15,203	2,177	0,001688
0,92723	14,709	2,671	0,002478
0,91269	14,204	3,176	0,003565
0,90438	13,920	3,460	0,004274
0,90122	13,809	3,571	0,004503
0,89989	13,768	3,612	0,004686
0,86190	12,512	4,868	0,008892
0,81057	11,153	6,227	0,019735
0,70539	8,403	8,977	0,046211
0,64808	6,840	10,540	0,062854

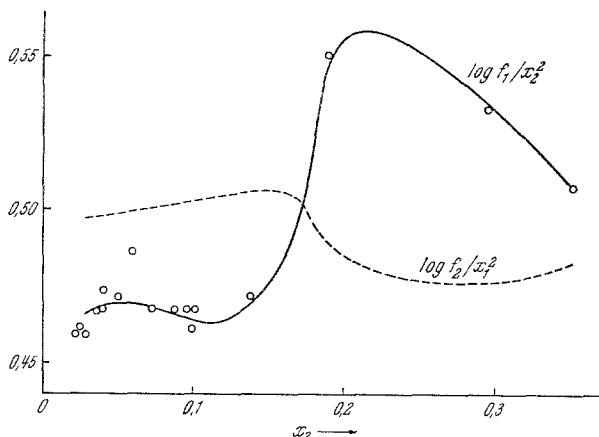


Abb. 6. Die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente, von 1,2,4-Trichlorbenzol — n-Hexan

Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung ein Maximum der Funktion  $\log f_2/x_1^2$  (Abb. 6. strichlierte Kurve) und damit auch ein Maximum der Funktion  $\Delta G_z/x_1 x_2$  (Abb. 7), wo  $\Delta G_z$  die zusätzliche freie Mischungsenthalpie des Systems darstellt, zur Folge. Die Berechnung von  $\log f_2$  erfolgte mittels numerischer Integration nach der Simpson-Formel, wobei der

Wert  $\log f_2 = 0,20395$  für  $x_1 = 0,65$  vorgegeben wurde<sup>9</sup>. Um die Berechnung genauer zu gestalten, wurde sie nur auf die Abweichung von der Parabel angewendet; d. h. es wurde  $\log f_1 = 0,4517 x_2^2 + \varphi_1$  gesetzt, aus den erhaltenen Werten von  $\varphi_1$  mittels numerischer Integration Werte von  $\varphi_2$  berechnet, und so  $\log f_2 = \varphi_2 + 0,4517 x_1^2$  gebildet. Abb. 7 bringt auch die früher aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werte von  $\Delta G_z/x_1 x_2$ <sup>10</sup>. Wenn auch die Übereinstimmung durch den für  $x_1 = 0,65$

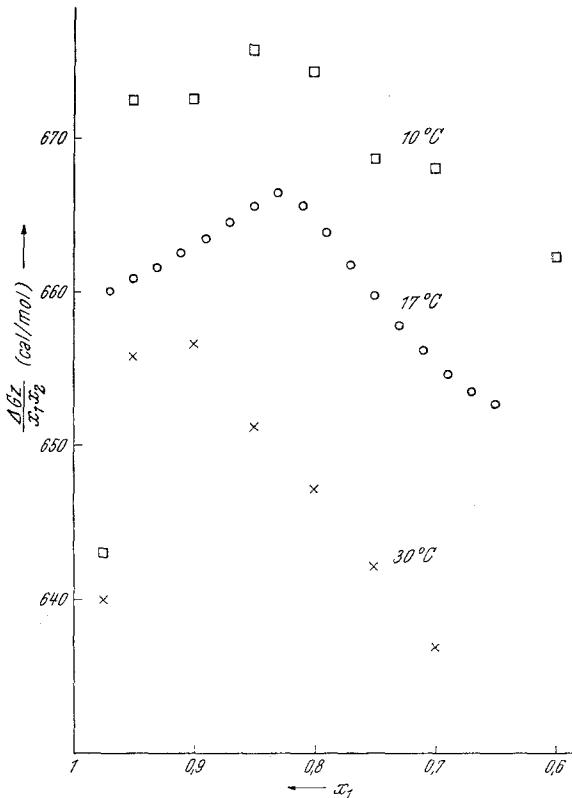


Abb. 7.  $\Delta G_z/x_1 x_2$  von 1,2,4-Trichlorbenzol — n-Hexan, nach der Schmelzkurve ( $17^\circ\text{C}$ ) und nach früheren Dampfdruckmessungen ( $10^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$ )

vorgegebenen Wert von  $\log f_2$  teilweise willkürlich ist, so ist das Konzentrationsintervall zwischen 0,65 und 1 doch groß genug, um die Ergebnisse der kryoskopischen Messung als vorzügliche Bestätigung der Dampfdruckmessungen werten zu können. Eine dritte unabhängige

<sup>9</sup> Dieser Wert folgt aus einer Interpolation zwischen den für  $10^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  angegebenen Werten, die A. Neckel und F. Kohler, Anm. 1, aus Dampfdruckmessungen ableiten.

<sup>10</sup> Vgl. F. Kohler und A. Neckel, Anm. 1.

Bestätigung des Grenzwertes von  $\log f_2$  für  $x_2 \rightarrow 0$  wurde übrigens gas-chromatographisch erhalten<sup>11</sup>.

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

Anilin wurde mehrfach im Vak. fraktioniert destilliert, bis auch nach wochenlanger Aufbewahrung (hierbei wurde der Zutritt von Sauerstoff durch eine Falle mit Pyrogallol unterbunden) keine Gelbfärbung mehr eintrat. Der Molenbruch an Verunreinigung war 0,0021, aus dem experimentell gefundenen Schmelzpunkt  $-6,107^\circ\text{C}$  ergibt sich somit ein korrigierter Schmelzpunkt von  $-5,972^\circ\text{C}$ . Für  $L''$  und  $\Delta C_p''$  finden sich die Werte 2522,7 cal/mol bzw. 13,6 cal/gradmol angegeben<sup>12</sup>. Der Wert für

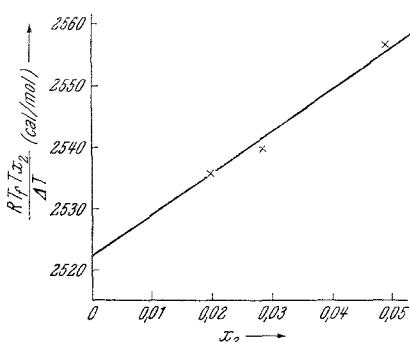


Abb. 8. Zur Kontrolle der Schmelzwärme von Anilin

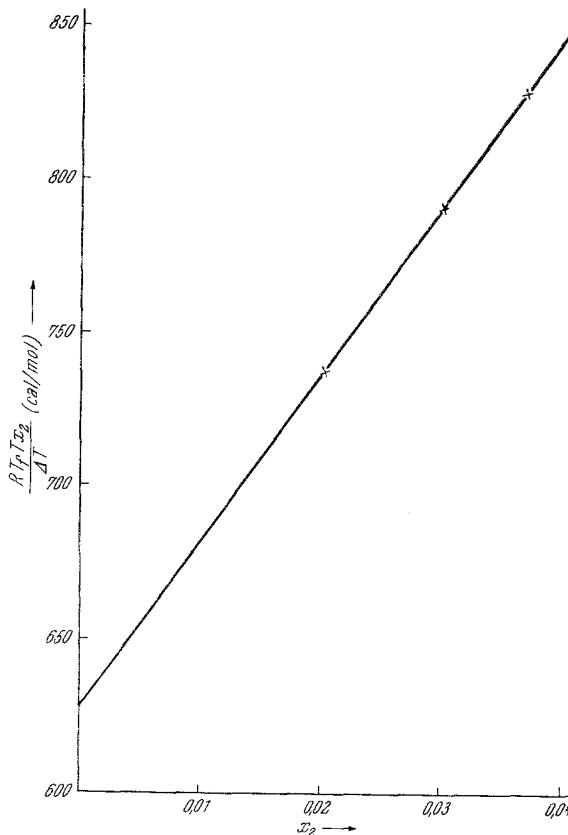


Abb. 9. Zur Kontrolle der Schmelzwärme von Cyclohexan

$L''$  stimmt gut überein mit unserer Extrapolation von  $RT_fTx_2/\Delta T$  auf  $x_2 \rightarrow 0$  (Abb. 8).

Cyclohexan wurde im Wechsel fraktioniert destilliert und fraktioniert kristallisiert. Schließlich war der Schmelzpunkt  $6,400^\circ\text{C}$ , der Molenbruch Verunreinigung 0,0006, so daß sich ein korrigierter Schmelzpunkt

<sup>11</sup> A. Kwanten und G. W. A. Rijnders, in Gas Chromatography 1958, S. 125, herausgegeben von Desty, Butterworth, London 1958.

<sup>12</sup> J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier 1950.

von  $6,554^\circ\text{C}$  errechnet. Hier ist  $L'' = 628,31 \text{ cal/mol}$  und  $\Delta C_p'' = 4,4 \text{ cal/gradmol}$ <sup>12</sup>. Auch hier ergibt die Extrapolation von  $RT_fTx_1/\Delta T$  auf  $x_1 \rightarrow 0$  den Literaturwert (Abb. 9).

Die Schmelzkurven des Systems zeigt Abb. 10, die gemessenen Punkte sind in Tab. 3 vermerkt. Daraus folgen für die charakteristischen Punkte

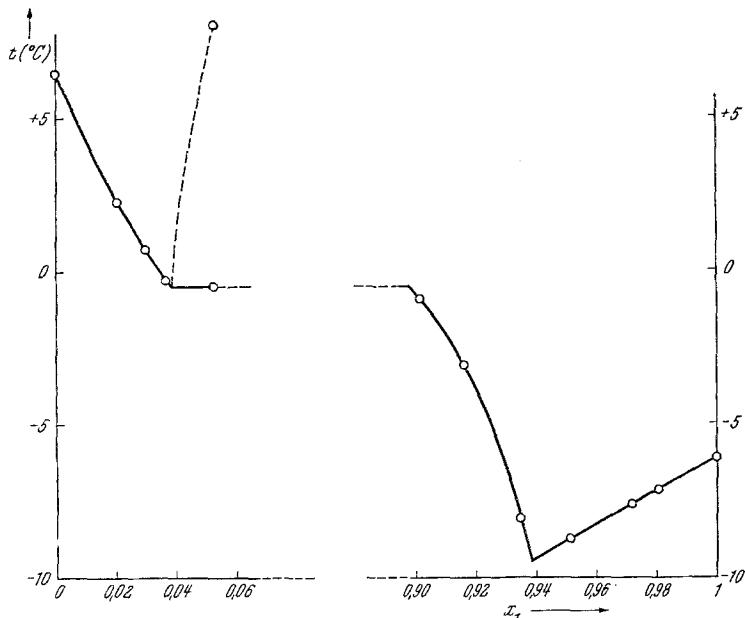


Abb. 10. Die Schmelzpunkte des Systems Anilin(1)-Cyclohexan

Tabelle 3. Die Schmelzpunkte des Systems Anilin(1)-Cyclohexan und die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendeten partiellen molaren Mischungswärmen (in cal)

$x_1$	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$
0,00000	6,400	0,000		0
0,02018	2,215	4,185		1,507
0,02998	0,633	5,767		3,326
0,03679	— 0,333	6,733		5,008
0,06241*	— 0,512*	6,912*		
0,90050	— 0,960	7,360		1400
0,91587	— 3,076	9,476		1460
0,93482	— 8,089	14,489		1535
1,00000	— 6,107	0,000	0	
0,98038	— 7,199	1,092	0,962	
0,97179	— 7,672	1,565	1,989	
0,95102	— 8,795	2,688	5,997	

\* Flüssige Phase heterogen, wird homogen bei  $7,98^\circ\text{C}$

des Diagramms folgende Zahlen<sup>13</sup>: Eutektikum bei  $-9,49^\circ\text{C}$  ( $-10$ ) und  $x_1 = 0,9378$  (0,938), Mischungslücke bei  $-0,512^\circ\text{C}$  ( $-0,5$ ) von  $x_1 = 0,0380$  (0,038) bis  $x_1 = 0,8960$  (0,896).

Bei der Ausrechnung der Aktivitätskoeffizienten spielt hier wegen der großen Gefrierpunktsdepression des Cyclohexans<sup>14</sup> und der bedeutenden Mischungswärme in diesem System auch der Term mit  $\partial \ln f/\partial T$  eine größere Rolle. Deswegen wurden die bei  $25^\circ\text{C}$  gemessenen, bzw. über den Zweiphasenbereich interpolierten Mischungswärmen<sup>15</sup> mit einer einfachen Tangentenkonstruktion in die partiellen Größen zerlegt. Diese partiellen Mischungswärmen sind auch in Tab. 3 angeführt. Wenn die Werte auch nicht zuviel Vertrauen verdienen, so sind sie doch größtenteils ordnungsmäßig als richtig anzusehen, und eine Abweichung auch um 20% würde nur kleine numerische, aber keine prinzipiellen Änderungen im Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten mit sich bringen.

Abb. 11 zeigt die Kurven für  $\log f_1/x_2^2$  bzw.  $\log f_2/x_1^2$ , bezogen auf die Temperatur  $6,4^\circ\text{C}$  ( $T_f$  von Cyclohexan). Die ausgezogenen Kurven verbinden die experimentell erhaltenen Punkte, die strichlierten Kurven sind aus der *Gibbs-Duhem-Margules*-Gleichung durch numerische Integration mittels der *Simpson*-Formel gewonnen. Als das wesentlichste Ergebnis sehen wir den hier außerordentlichen drastischen Sprung der  $\log f_1/x_2^2$ -Kurve bei  $x_1 = 0,95$  an, der wieder zu einem Maximum der  $\log f_2/x_1^2$ -Kurve und damit auch der  $\Delta G_z/x_1 x_2$ -Kurve Veranlassung gibt. Die Interpolation der  $\log f_2/x_1^2$ -Kurve über die Mischungslücke ist natürlich nicht willkürlich auszuführen. Es wurden mehrere Interpolationen ausgeführt und die zugehörigen  $\Delta G_z$ -Werte berechnet, und schließlich die Interpolation ausgesucht, die zu einer  $\Delta G_z/x_1 x_2$ -Kurve führte, die mit den früher bestimmten<sup>2</sup> Kurven am meisten Ähnlichkeit aufwies. Von der Willkür der Interpolation ist aber nur der Konzentrationsbereich  $x_1 = 0$  bis  $x_1 = 0,9$  betroffen. In Tab. 4 ist das so berechnete  $\Delta G_z/x_1 x_2$  für  $6,4^\circ\text{C}$  angeführt, ferner die Umrechnung auf  $29,5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , das zur Umrechnung verwendete  $\Delta H/x_1 x_2$ <sup>15</sup>, und

<sup>13</sup> Die eingeklammerten Daten sind zitiert nach *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, II. Band, 3. Teil, S. 384, Springer 1956.

<sup>14</sup> Es erscheint schwer verständlich, warum nicht Cyclohexan häufiger als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wird. Die besseren Lösungseigenschaften von Benzol können dessen Bevorzugung nur in manchen Fällen rechtfertigen.

<sup>15</sup> Die Mischungswärmen wurden von *H. Tschanler* und Mitarbeitern gemessen und bei *L. Ebert*, *H. Tschanler*, *O. Fischer* und *F. Kohler*, Anm. 1, in Form eines  $\Delta H/x_1 x_2$ -Diagrammes wiedergegeben (Abb. 3 dieser Arbeit). Wie aus Abb. 2 derselben Arbeit hervorgeht, dürfte die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme unbedeutend sein. In *F. Kohler*, Anm. 2, wurden die aus dem Diagramm abgelesenen und die über den Zweiphasenbereich interpolierten Werte tabelliert.

schließlich sind für 29,5° C die aus der Löslichkeitskurve berechneten Werte von  $\Delta G_z/x_1 x_2$  (entsprechend einem Mittelwert zwischen den beiden Kurven  $E_1$  und  $E_2$ , wobei  $E_2$  das dreifache Gewicht gegeben wurde<sup>2)</sup> und für 40° C die aus den Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werte<sup>1, 2</sup>

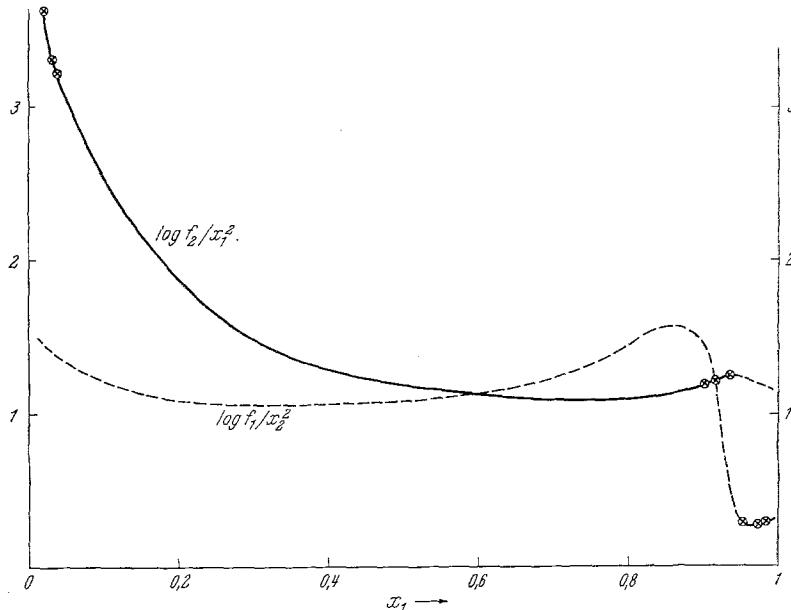


Abb. 11. Die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente, von Anilin-Cyclohexan. Strichiert ist jeweils der Teil, der durch Integration nach der Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung erhalten wurde

Tabelle 4. Die nach verschiedenen Methoden gefundenen  $\Delta G_z/x_1 x_2$ -Werte des Systems Anilin-(1)-Cyclohexan (in cal/mol)

$x_1$	Zur Umrechnung verwendetes $\Delta H/x_1 x_2$	$\Delta G_z/x_1 x_2$ , berechnet aus Schmelzkurve (6,4°C)	Berechnet aus Schmelzkurve, umgerechnet auf 29,5°C	Berechnet aus Löslichkeitskurve (29,5°C)	Berechnet aus Schmelzkurve, umgerechnet auf 40°	Berechnet aus Dampfdrücken (40°C)
0,02	4070	1915	1735	1545	1658	—
0,05	4274	1839	1636	1523	1548	1687
0,10	4291	1740	1527	1495	1436	1625
0,20	3659	1604	1433	1448	1359	1539
0,30	2767	1527	1418	1412	1371	—
0,40	2195	1484	1425	1385	1400	—
0,50	1838	1462	1431	1372	1417	1421
0,60	1726	1456	1434	1374	1424	1410
0,70	1736	1465	1443	1386	1433	1419
0,80	1831	1495	1467	1401	1455	1436
0,90	2001	1548	1510	1407	1494	1446
0,95	1983	1527	1489	1405	1472	1436
0,98	1800	1491	1465	1402	1454	—

zum Vergleich beigegeben. Es erscheinen zunächst die Daten aus der Schmelzkurve, verglichen mit denen aus der Löslichkeitskurve, allgemein um 4—6% zu hoch. Das könnte natürlich auch daran liegen, daß die Mischungswärmen um 10% zu tief angesetzt wurden. Andererseits ergeben unsere Messungen (Abb. 10) einen etwas größeren zweiphasigen Bereich als die der Berechnung zugrundegelegte Löslichkeitskurve, besonders auf der Cyclohexan-reichen Seite. Die relativ große Diskrepanz bei  $x_1 = 0,02$  hängt mit dem starken Absinken der Mischungswärme in diesem Randgebiet des Konzentrationsbereiches zusammen — ein Effekt, dessen experimentelle Überprüfung noch aussteht. Bei dem Vergleich mit den aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Daten erscheinen diese auf der Cyclohexan-reichen Seite zu hoch. Doch kann auch diese Aussage wegen der Willkür der Interpolation über die Mischungslücke und wegen der Unsicherheit der Mischungswärme nicht mit Sicherheit gemacht werden. Wenn auch die thermodynamischen Größen dieses Systems noch nicht ganz einwandfrei bestimmt wurden, so ist immerhin mit drei unabhängigen Methoden  $\Delta G_z$  auf ein Intervall von maximal 10% eingegrenzt. Genauere Bestimmungen von  $\Delta H$ , möglichst bei 30° C und 50° C ausgeführt, um eine Extrapolation auf tiefere Temperaturen im Konzentrationsbereich der Mischungslücke zu ermöglichen, würden vielleicht genügen, um auch die letzten Details zu klären.

Die Arbeit wurde während eines einjährigen Stipendienaufenthaltes von *R. J. Munn* in Österreich ausgeführt, der in dankenswerter Weise durch das Österreichische Bundesministerium für Unterricht sowie durch das Department of Scientific and Industrial Research, London, ermöglicht wurde.