

# Zur Mikrobestimmung wässriger Salzlösungen, 4. Mitt.<sup>1</sup>:

Das binäre System Wasser(1)/Phenol(2)

Von

F. Gölles\*

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1962)

Aus Dampfdruckmessungen von *Schreinemakers*<sup>8</sup> werden mit dem Ansatz von *Van Laar* und unter Zuhilfenahme der Beziehung von *Margules* die Aktivitätskoeffizienten der Bestandteile des Systems Phenol—Wasser errechnet. Die so errechneten Aktivitätskoeffizienten dienen zur Berechnung der thermodynamischen Überschußfunktionen  $\Delta \bar{H}$ ,  $\Delta \bar{G}^E$  und  $\Delta \bar{S}^E$  in erster Näherung. Die Schnellmethode zur Bestimmung der kritischen Mischungstemperatur nach *R. Fischer*<sup>2</sup> wird zur Erklärung der Entmischungserscheinungen in der Kapillare und für Löslichkeitsversuche mit größeren Substanzmengen (sog. Makroversuch) herangezogen und besprochen.

Zur Mikrobestimmung von Salzlösungen nach der Schnellmethode von *R. Fischer*<sup>2</sup> wird Phenol in zahlreichen Fällen als Testflüssigkeit verwendet.

Seine Eignung für diesen Zweck hat es durch seinen verhältnismäßig niedrigen kritischen Entmischungspunkt, gute Reproduzierbarkeit der einzelnen Temperaturpunkte und durch seine einfache Handhabung unter Beweis gestellt.

So wurden unter anderem auch wässrige Lösungen von Zinksalzen, von Halogeniden der Alkalimetalle<sup>3</sup>, ebenso von Nitraten und Sulfaten dieser Metalle, wie auch Lösungen einiger komplexer Salze auf ihre Eig-

\* *Hans Lieb*, dem hochverehrten Lehrer und wohlwollenden Freund, aus Anlaß der Vollendung seines 75. Lebensjahres ergebenst gewidmet.

<sup>1</sup> *F. Gölles*, 1. Mitt.: *Mikrochim. Acta* [Wien] **1961**, 487; 2. Mitt.: *Mh. Chem.* **92**, 261 (1961); 3. Mitt.: *Mh. Chem.* **92**, 856 (1961).

<sup>2</sup> *R. Fischer* und *G. Karasek*, *Mikrochemie*, ver. *Mikrochim. Acta* [Wien] **33**, 316 (1947).

<sup>3</sup> *R. Fischer* und *J. Horner*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 386.

nung zur Schnellbestimmung nach *Fischer* untersucht. Das verwendete Phenol entsprach hinsichtlich seiner physikalischen Konstanten stets den bei *Fischer* und *Kartnig*<sup>4</sup> angegebenen Werten.

*Fischer*, *Pinter* und *Auer*<sup>5</sup> haben zuvor schon eine ganze Reihe wässriger Lösungen verschiedener Substanzen, wie Aluminiumsulfat, Bariumhydroxyd, Cardiazol, Formalin, Kaliumbioxalat, Calciumgluconat, Natriumbenzoat u. v. a. mit Phenol als Tfl bestimmen können. Das vollständige Verzeichnis befindet sich in der Originalarbeit.

Das System Wasser/Phenol ist in der Literatur als klassisches Beispiel einer Mischungslücke mit oberem kritischem Entmischungspunkt angeführt worden<sup>6</sup>. Für das Maximum der Entmischungstemperatur des Systems wurden jedoch keine übereinstimmenden Werte gefunden. Die von *Fischer* und Mitarbeitern angeführten Versuche (l. c.) ergaben, wie schon weit früher von *Timmermans*<sup>7</sup> gefunden, jedesmal sowohl im „Makro“- als auch im Mikroverfahren den Wert von 65,6° C für das Maximum der kritischen Mischungstemperatur. Hieraus dürfte eindeutig zu schließen sein, daß alle übrigen älteren Autoren, deren Temperaturwerte zwischen 70 und 65,3° schwanken, nicht völlig reines Phenol verwendet haben.

*Timmermans*<sup>7</sup> gibt das vollständige Mischungslückendiagramm des Systems an. Die Sättigungsdrucke und anderen physikalischen Daten des reinen Phenols und des Wassers sowie die Literaturhinweise auf die älteren Messungen wurden den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen.

*Schreinemakers*<sup>8</sup> führte erstmals isotherme Dampfdruckmessungen im untersuchten System durch. Seine Messungen wurden bei Temperaturen von 56,3, 75 und 90° C durchgeführt.

Bei der Versuchstemperatur von 56,3° waren drei Phasen im Gleichgewicht, nämlich bei einem Phenolgehalt von 14,5—60 Gew. % (0,027—0,298 Mol) die beiden flüssigen Schichten und der Dampf, der für das genannte Konzentrationsintervall eine konstante Zusammensetzung von 7,83 Gew. % Phenol aufwies. Außerhalb dieses Intervalls gab es nur zwei Phasen, eine homogene flüssige und eine Dampfphase. Für die höheren Temperaturen 75 und 90° existiert im ganzen Konzentrationsbereich nur eine flüssige Phase im Gleichgewicht mit der Dampfphase.

Tab. 1 bringt *Schreinemakers'* experimentell gefundene Werte, umgerechnet auf molare Konzentrationen Phenol und Wasser. Aus diesen Werten wurden die Aktivitätskoeffizienten des Systems berechnet.

<sup>4</sup> *R. Fischer* und *Th. Kartnig*, Pharm. Zhalle. **98**, 366 (1959).

<sup>5</sup> *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharm. Zhalle. **99**, 299 (1960).

<sup>6</sup> Siehe Zusammenstellung in Internat. Critical Tables **3**, 365.

<sup>7</sup> *J. Timmermans*, Z. physik. Chemie **58**, 129 (1907).

<sup>8</sup> *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chemie **35**, 459 (1900).

Tabelle 1. Dampfdruckmessungen von *Schreinemakers*, umgerechnete und interpolierte Werte.  $x, y \dots$  Phenolgehalt der flüssigen Phase und der Gasphase.  $1-x, 1-y$  Wassergehalt der beiden Phasen.  $p_1$  Partialdruck des Wassers

$x$	$y$	$1-x$	$1-y$	$P$	$p_1$	$\log f_1$
I. 56,3°						
0,1	0,015	0,9	0,985	125	123,0	0,0374
0,2	0,015	0,8	0,985	124,5	122,8	0,0865
0,3	0,020	0,7	0,980	124,0	121,8	0,1426
0,4	0,025	0,6	0,975	122,0	119,0	0,2004
0,5	0,025	0,5	0,975	113,0	110,0	0,2462
0,586	0,0253	0,414	0,9747	102,0	96,6	0,2818
0,632	0,0292	0,368	0,9708	95,0	92,2	0,3021
0,660	0,0312	0,340	0,9688	89,5	86,2	0,3174
II. 75°						
0,0	0,0	1,0	1,0	289,0	289,0	0,0000
0,0047	0,0067	0,9953	0,9933	293,0	291,0	0,0056
0,0082	0,0104	0,9918	0,9896	293,0	290,0	0,0056
0,0153	0,0151	0,9847	0,9849	294,0	289,5	0,0080
0,0373	0,0188	0,9627	0,9812	294,0	288,2	0,0162
0,0551	0,0193	0,9449	0,9807	294,0	288,1	0,0240
0,1446	0,0204	0,8554	0,9796	294,0	287,9	0,0668
0,2477	0,0218	0,7523	0,9782	291,0	284,2	0,1178
0,4296	0,0269	0,5704	0,9731	270,0	262,3	0,2029
0,6322	0,0493	0,3678	0,9507	197,0	187,7	0,2462
III. 90°						
0,0047	0,0072	0,9953	0,9928	528,0	524	0,0013
0,0142	0,0157	0,9858	0,9843	531,0	522	0,0043
0,0169	0,0170	0,9831	0,9830	531,0	521	0,0049
0,0203	0,0182	0,9797	0,9818	530,0	519	0,0051
0,0426	0,0281	0,9574	0,9782	530,0	518	0,0134
0,0910	0,0226	0,909	0,9774	530,0	518	0,0356
0,114	0,0228	0,886	0,9772	530,0	518	0,0467
0,203	0,0236	0,797	0,9764	530,0	517	0,0922

Versuche, aus den Gesamtdruckmessungen mit Hilfe des Ansatzes von *Margules*, aber auch des Ansatzes von *Musil* und *Breitenhuber*<sup>9</sup>, die Partialdrucke zu berechnen, scheiterten. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß infolge des eigenartigen Verlaufes der Totaldruckkurve beim Arbeiten mit dem Differenzenspiegel zu ungenaue Werte erhalten werden. Wie später gezeigt wird, ist das System Wasser/Phenol infolge des Vorhandenseins einer Mischungslücke bei Temperaturen unter dem kritischen Entmischungspunkt exakt nur mit drei Parametern darstellbar. Diese Voraussetzungen erfüllt der Ansatz von *Redlich* und *Kister*, dessen Verwendbarkeit in einer späteren Mitteilung gezeigt werden wird.

<sup>9</sup> A. *Musil* und L. *Breitenhuber*, Allg. Wärmetechnik **5**, 103 (1954).

Nimmt man an, daß für die leichter flüchtige Komponente (Wasser) das *Raoult'sche* Gesetz über den ganzen Konzentrationsbereich gilt, so läßt sich ein erster Näherungswert für den Partialdruck  $p_1$  und die Aktivitätskoeffizienten  $f_1$  des Wassers berechnen. Dies geschah nach den Formeln:

$$p_1 = P(1 - y)$$

$$f_1 = \frac{p_1}{p_{01}(1 - x)} \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $x$  und  $y$  die molaren Konzentrationen des Phenols in der flüssigen bzw. Dampfphase,  $P$  den Totaldruck und  $p_{01}$  den Reindruck des Wassers. Die so gefundenen Aktivitätskoeffizienten des Wassers wurden mit Hilfe der Beziehung

$$\log f_1 = \log P + \log(1 - y) - \log p_{01} - \log(1 - x) + \frac{0,43}{RT}(V_{01} - B_1)(p_{01} - P) \quad (2)$$

korrigiert.

Die Konstante  $B_1$  wurde nach der Formel von *van der Waals*

$$B_i = 0,125 \cdot \frac{RT_{ki}}{p_{ki}} + 0,422 \cdot \frac{RT_{ki}^2}{p_{ki} \cdot T} \quad (3)$$

ermittelt.

Da die Dampfdruckmessungen nur bis zu einer bestimmten molaren Konzentration reichten, mußten mit Hilfe des Ansatzes von *van Laar* die Aktivitätskoeffizienten für den restlichen Konzentrationsbereich berechnet werden. Durch eine einfache Umformung des Ansatzes ergibt sich<sup>10</sup>

$$\frac{1}{\sqrt{\log f_1}} = \frac{\sqrt{A}}{B} \cdot \left(\frac{x_1}{x_2}\right) + \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

Diese Werte liegen, zumindest im Bereich der experimentellen Streuung, auf einer Geraden. Die Steigung dieser Geraden wird durch den Ausdruck  $\sqrt{A}/B$  und der Abschnitt, den die Gerade mit der Ordinatenachse bildet, durch den Ausdruck  $1/\sqrt{A}$  dargestellt. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde durch die gegebenen, durch  $x_1/x_2$  und  $1/\sqrt{\log f_1}$  dargestellten Punkte die bestmögliche Gerade gezogen<sup>11</sup>.

In Tab. 1 finden sich aus den angegebenen, bei den Temperaturen 56,3°, 75° und 90° gemessenen, Totaldruckwerten berechnet, die rohen Werte für den Partialdruck  $p_1$  und den log des Aktivitätskoeffizienten  $\log f_1$ .

<sup>10</sup> M. J. P. Bogart und A. S. Brunjes, Chem. Engng. Progr. **44**, 95 (1948).

<sup>11</sup> Siehe z. B. B. Baule, „Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs“, Heft 2, Ausgleichsrechnung, S. Hirzel, Leipzig 1947.

Tab. 2 bringt die mit Hilfe der Beziehung

$$\log f_2 = - \int_0^{x_1} \frac{x_1}{x_2} \cdot d \log f_1 \quad (5)$$

Tabelle 2. Die Aktivitätskoeffizienten und deren dekadische Logarithmen, Total- und Partialdampfdrucke sowie die Werte der freien molaren Zusatzenthalpie im System Wasser(1)—Phenol(2) in Abhängigkeit von der Konzentration des Phenols  $x$ . Siehe hierzu die Abb. 1—3!

$x$	$1-x$	$(1-x)/x$	$\log f_1^*$	$\log f_2$	$f_1^*$	$f_2$	$P$	$p_1$	$p_2$	$\Delta \bar{G}^E$ (Kcal)
56,3°										
0,05	0,95	19	0,017	0,9527	1,04	8,97	125,5	124,0	1,46	0,096
0,10	0,90	9	0,0374	0,6662	1,09	4,64	125,0	123,5	1,51	0,150
0,20	0,80	4	0,0865	0,3793	1,22	2,39	124,5	122,9	1,55	0,218
0,30	0,70	2,33	0,1426	0,2249	1,39	1,69	124,0	122,4	1,65	0,253
0,40	0,60	1,50	0,2004	0,1281	1,58	1,34	122,0	120,3	1,74	0,258
0,50	0,50	1,00	0,2463	0,0636	1,76	1,16	113,0	111,1	1,89	0,233
0,60	0,40	0,66	0,2892	0,0220	1,95	1,05	99,5	97,3	2,25	0,194
0,70	0,30	0,43	0,3245	0,0105	2,11	1,02	82,0	79,7	2,32	0,158
0,80	0,20	0,25	0,3515	0,0035	2,24	1,00	60,0	57,4	2,60	0,110
0,90	0,10	0,11	0,3602	0,0015	2,29	1,00	33,0	30,1	2,92	0,056
0,95	0,05	0,0105	0,3640	0,0008	2,31	1,00	17,0	14,0	3,09	0,027
75°										
0,05	0,95	19	0,0170	0,7166	1,04	5,22	292,0	289,1	2,88	0,083
0,10	0,90	9	0,0311	0,5426	1,07	3,49	294,0	290,2	3,84	0,131
0,20	0,80	4	0,0710	0,3046	1,17	2,01	294,0	289,6	4,43	0,187
0,30	0,70	2,33	0,1110	0,1434	1,29	1,39	290,0	285,4	4,59	0,192
0,40	0,60	1,50	0,1450	0,0731	1,39	1,18	276,0	270,8	5,19	0,185
0,50	0,50	1,00	0,1801	0,0381	1,51	1,09	249,0	243,0	6,00	0,173
0,60	0,40	0,66	0,2063	0,0198	1,60	1,04	211,0	203,8	7,19	0,151
0,70	0,30	0,43	0,2232	0,0086	1,67	1,02	160,0	152,0	8,00	0,116
0,80	0,20	0,25	0,2485	0,0014	1,77	1,00	111,0	102,2	8,80	0,084
0,90	0,10	0,11	0,2557	0,0009	1,80	1,00	60,0	50,1	9,90	0,042
0,95	0,05	0,0105	0,2577	0,0002	1,81	1,00	35,0	24,5	10,45	0,021
90°										
0,05	0,95	19	0,0150	0,6280	1,03	4,25	530,0	525,0	5,10	0,076
0,10	0,90	9	0,0311	0,4510	1,07	2,82	532,0	525,3	6,76	0,121
0,20	0,80	4	0,0710	0,2100	1,17	1,62	528,0	520,0	7,76	0,165
0,30	0,70	2,33	0,1040	0,1050	1,27	1,27	511,0	501,8	9,21	0,172
0,40	0,60	1,50	0,1356	0,0565	1,36	1,14	484,0	473,0	10,95	0,162
0,50	0,50	1,00	0,1478	0,0250	1,40	1,06	445,0	432,0	12,71	0,142
0,60	0,40	0,66	0,1581	0,0057	1,44	1,01	395,0	380,0	14,58	0,110
0,70	0,30	0,43	0,1673	0,0050	1,47	1,00	334,0	317,2	16,80	0,089
0,80	0,20	0,25	0,1869	0,0018	1,53	1,00	260,0	241,0	18,40	0,064
0,90	0,10	0,11	0,1907	0,0009	1,55	1,00	160,0	141,6	21,60	0,033
0,95	0,05	0,0105	0,1941	0,0001	1,56	1,00	100,0	77,2	22,80	0,016

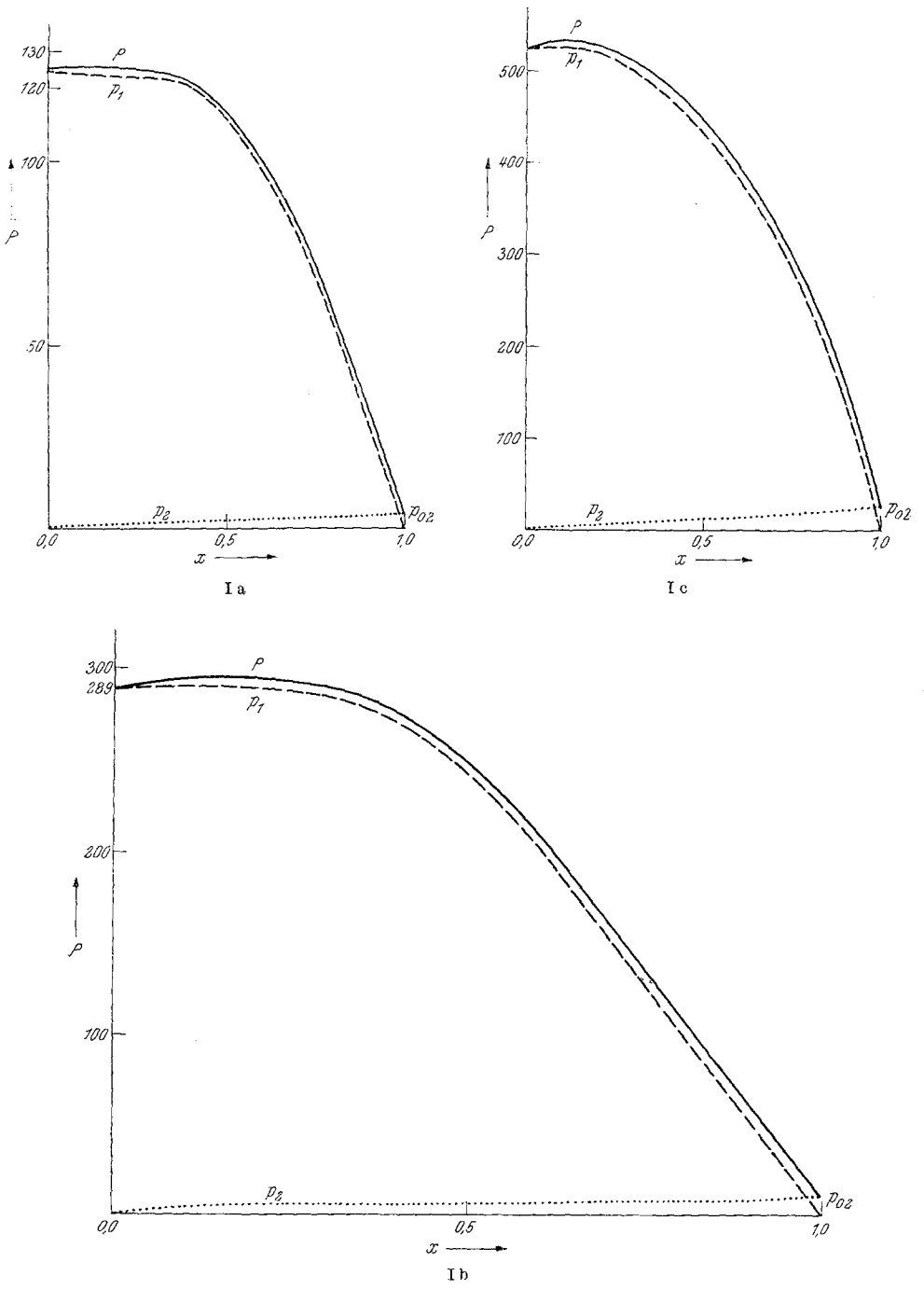


Abb. 1. Total- und Partialdrucke des Systems Wasser (1)/Phenol (2) in Abhängigkeit von der molaren Phenolkonzentration x. a) 56,3° b) 75° c) 90°

berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten des Phenols für die untersuchten Temperaturen. Abb. 1 a, b und c bringt das vollständige Totaldruckdiagramm mit den eingezeichneten Partialdrücken für die untersuchten Temperaturen. Abb. 2 zeigt die Aktivitätskoeffizienten des Wassers und des Phenols in Abhängigkeit von der Konzentration. In Tab. 2 bedeuten:  $\log f_1^*$  die Logarithmen der korrigierten Aktivitätskoeffizienten

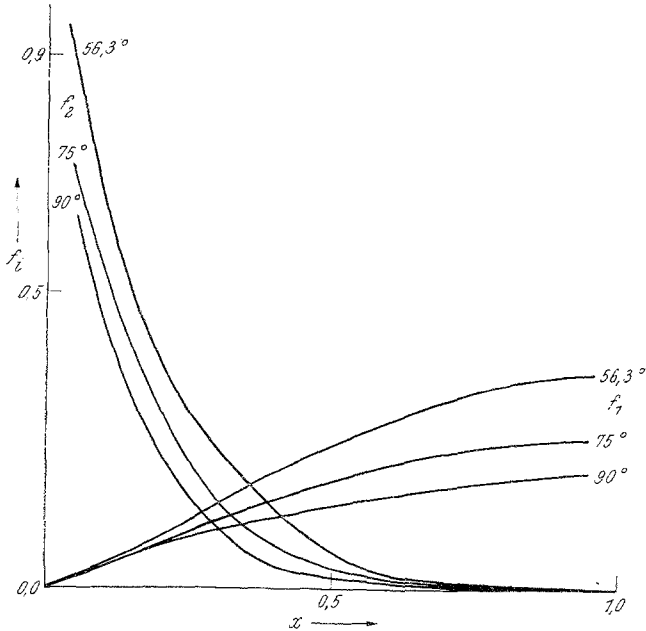


Abb. 2. Aktivitätskoeffizienten des Wassers (1) und des Phenols (2) für die untersuchten Temperaturen in Abhängigkeit von der molaren Phenolkonzentration  $x$

des Wassers,  $f_2$  und  $\log f_2$  die Aktivitätskoeffizienten des Phenols und deren dekadische Logarithmen. Schließlich sind auch noch die Werte der Aktivitäten  $f_1^*$  des Wassers angegeben. Abb. 3 zeigt übersichtlich den Verlauf der Funktion  $\log f_1^*$  gegen das Molverhältnis  $x_1/x_2$ . Die Fläche zwischen  $x$ -Achse und Kurve gibt im Sinn der Gl. (5) direkt die Werte von  $\log f_2$ . Um das negative Vorzeichen in Gl. (5) zu berücksichtigen, wurden die Werte von  $\log f_1$  jeweils nach links vom Ursprung weg aufgetragen.

Der Verlauf der Funktion

$$\Delta \bar{G}^E = 2,3 R \cdot T \cdot [x \log f_2 + (1 - x) \log f_1^*] \quad (6)$$

wurde aus den Werten der Aktivitätskoeffizienten in Tab. 2 berechnet und findet sich in der letzten Spalte dieser Tabelle.

Die weiteren thermodynamischen Überschußfunktionen  $\Delta\bar{H}$  und  $T\Delta\bar{S}^E$  wurden nach der in <sup>12a</sup> ausführlich gebrachten Ableitung in erster Näherung berechnet. Sie stellen durchwegs annähernd symmetrisch ver-

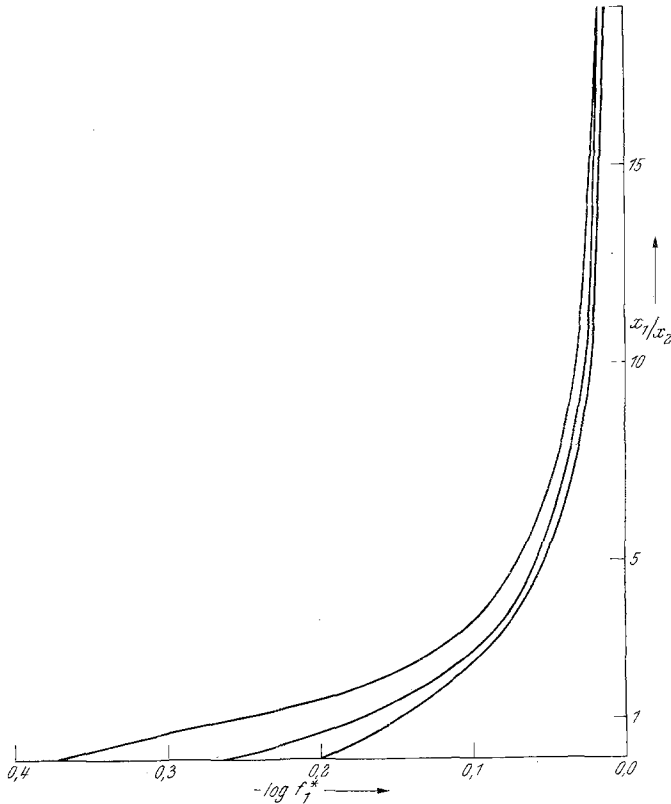


Abb. 3.  $\log f_1^*$  aufgetragen gegen das Verhältnis  $x_1/x_2$ . Fläche unter den Kurven gibt jeweils den Wert von  $\log f_2$  bei der untersuchten Temperatur an

laufende Kurven dar, deren Werte für die Enden des Konzentrationsintervalles  $x = 0$  und  $x = 1$  zu Null werden. Es gelten die Beziehungen:

$$\Delta\bar{H} = -2,3 R \cdot T^2 \left[ (1-x) \frac{\partial \log f_1}{\partial T} + x \cdot \frac{\partial \log f_2}{\partial T} \right] \quad (7)$$

und

$$T \cdot \Delta\bar{S}^E = \Delta\bar{H} - \Delta\bar{G}^E \quad (8)$$

Tab. 3 und die Abb. 4 und 5 enthalten für alle untersuchten Temperaturen die errechneten Überschußfunktionen in Abhängigkeit von der

<sup>12</sup> a) G. Kortüm-Buchholz-Meisenheimer, S. 191ff., Springer, Berlin 1952;  
b) l. c., S. 194.



Tabelle 3. Thermodynamische Überschußfunktionen  $\Delta \bar{H}$  und  $T \Delta \bar{S}^E$  im System Wasser (1)—Phenol (2) für die untersuchten Temperaturwerte. Angaben im kCal/mol

$x$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

## I. 56,3°

$\Delta \bar{H}$	0,395	0,791	1,532	2,076	2,175	1,977	1,632	1,236	0,839	0,449	0,225
$T \Delta \bar{S}^E$	0,300	0,641	1,314	1,813	1,917	1,744	1,441	1,078	0,725	0,393	0,198

## II. 75°

$\Delta \bar{H}$	0,193	0,332	0,498	0,609	0,664	0,719	0,664	0,585	0,442	0,249	0,122
$T \Delta \bar{S}^E$	0,110	0,201	0,311	0,417	0,479	0,546	0,513	0,469	0,358	0,207	0,100

## III. 90°

$\Delta \bar{H}$	0,120	0,210	0,420	0,541	0,602	0,600	0,541	0,421	0,300	0,160	0,060
$T \Delta \bar{S}^E$	0,044	0,089	0,255	0,369	0,440	0,458	0,431	0,332	0,236	0,127	0,044

molaren Konzentration. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die errechneten Werte nur erste Näherungen darstellen, da die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur infolge der Versuchsfehler

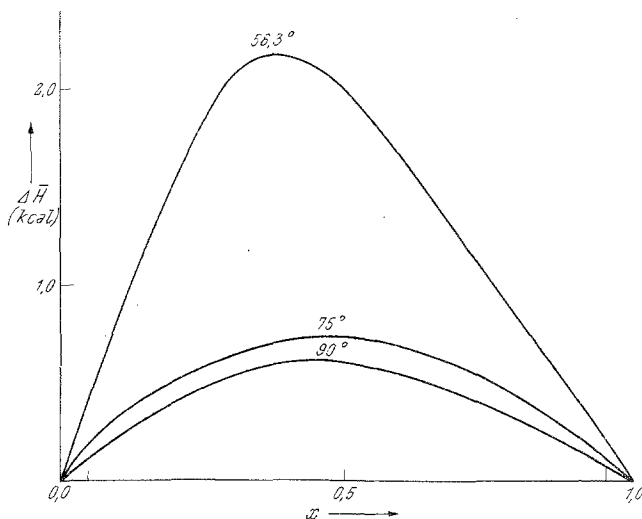


Abb. 4. Integrale molare Mischungswärme  $\Delta \bar{H}$  für die untersuchten Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$

nur Näherungswerte für die partiellen Differentialquotienten der Gl. (7) liefert. Über ein Verfahren zur exakten Berechnung der Größen  $\Delta \bar{H}$  und  $T \Delta \bar{S}^E$  wird in der übernächsten Mitteilung berichtet.

Die integrale molare Mischungswärme ist im untersuchten System stets endotherm. Für alle untersuchten Temperaturen zeigt sich das Maximum der Funktion  $\Delta\bar{H}$  bei einem ungefähren Molenbruch von  $x = 0,4$ . Auffallend ist der große Unterschied der Funktionswerte von  $\Delta\bar{H}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei  $56,3^\circ$  sind noch drei Phasen vorhanden, zwei flüssige und eine dampfförmige.  $\Delta\bar{H}$  stellt also die Arbeit

vor, die geleistet werden muß, um die Phasen zu mischen; bei  $75^\circ$  und bei  $90^\circ$  fällt diese Arbeitsleistung weg.

Für die Beschreibung der Entmischungsvorgänge kann die freie molare Mischungsenthalpie und deren erste und zweite Ableitung nach der molaren Konzentration  $x$  herangezogen werden. Als notwendige Bedingung sei festgestellt<sup>13</sup>:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} < 0 \quad (9)$$

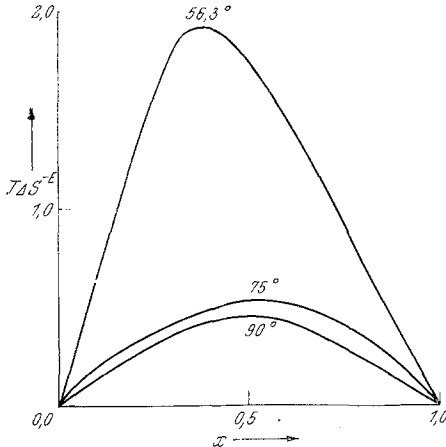


Abb. 5. Thermodynamische Überschuffunktion  $T \cdot \Delta\bar{S}^E$  für die untersuchten Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration

Die molare Mischungsenthalpie setzt sich aus zwei Bestandteilen, der idealen Mischungsenthalpie und der zusätzlichen (Überschuß)-Mischungsenthalpie zusammen.

Die Abweichung vom idealen Verhalten hängt für jedes System mit der Größe der Überschuffunktion zusammen.

Die Bedingung der Gl. (9) heißt mathematisch, daß die Krümmung der  $G$ — $x$ -Kurve im ganzen Konzentrationsbereich konkav zur  $x$ -Achse sein muß.

Stellt man die Funktion  $\log f_2/f_1$  in Abhängigkeit von  $x$  dar, so zeigt sich, daß ihre Ableitung nach  $x$  im ganzen Funktionsbereich negativ ist. Das Verhältnis der beiden Aktivitätskoeffizienten kann durch die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  ausgedrückt werden

$$f_2/f_1 = \alpha \cdot p_{01}/p_{02} \quad (10)$$

Durch Zerlegung des chemischen Potentials in Standard- und Restpotential ergibt sich für die zweite Ableitung von  $G$  nach  $x$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = RT \left[ \frac{1}{x(1-x)} + \frac{\partial \ln f_2/f_1}{\partial x} \right] \quad (11)$$

<sup>13</sup> G. Kortüm, Einführung in die chem. Thermodynamik, 3. Aufl. 1960, S. 237 ff.

Nach (10) läßt sich für den letzten Ausdruck in (11) jedoch schreiben

$$\left( \frac{\partial \ln \alpha}{\partial x} \right)$$

Ist die linke Seite der Gl. (11) im Sinne von Gl. (9)  $< 0$ , so folgt, daß auch

$$\left( \frac{\partial \ln f_2/f_1}{\partial x} \right) < 0 \quad (12)$$

sein muß.

In Abb. 6 sind die Werte des Verhältnisses  $\log f_2/f_1$  gegen  $x$  aufgetragen. Tab. 4 bringt diese Werte und die aus ihnen durch Berechnung

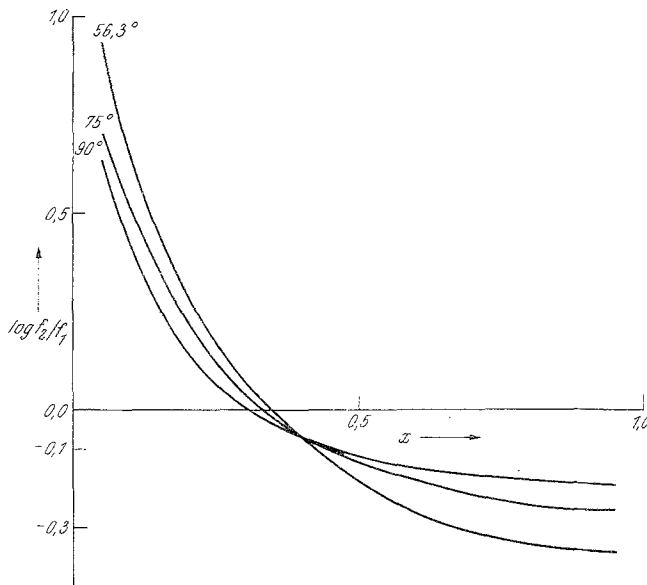


Abb. 6.  $\log f_2/f_1$  aufgetragen gegen die Konzentration  $x$  für die untersuchten Temperaturwerte

der *Redlich-Kisterschen* Konstanten  $B$ ,  $C$  und  $D$  erhaltenen theoretischen Werte. Sie zeigen, daß die Konstantenbildung für den *Redlich-Kisterschen* Ansatz zur Berechnung der thermodynamischen Überschuffunktionen und auch der Aktivitätskoeffizienten noch mit gewissen Mängeln behaftet ist.

Die Bedingung (12) ist im untersuchten Bereich stets erfüllt. Unterhalb der kritischen Mischungstemperatur von  $65,6^\circ$  bestehen stets zwei Phasen, oberhalb dieser Temperatur *kann* Entmischung auftreten, wenn ein dritter Bestandteil, z. B. Salz, dem Wasser zugesetzt wird. *Fischer* und *Horner*<sup>3</sup> fanden z. B. für Kaliumchloridlösungen die kritische Mischungstemperatur mit Phenol bei einem Gehalt von 1 Gew. %

Tabelle 4. Werte von  $\log f_1/f_2$  im System Wasser(1)—Phenol (2) in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$  für die untersuchten Temperaturen

$x$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
56,3°											
gef.:	0,936	0,623	0,293	0,082	-0,072	-0,183	-0,276	-0,314	-0,348	-0,359	-0,363
ber.:	0,818	0,597	0,321	0,102	-0,067	-0,180	-0,250	-0,299	-0,303	-0,313	-0,320
75°											
gef.:	0,699	0,512	0,234	0,032	-0,072	-0,142	-0,187	-0,215	-0,244	-0,255	-0,258
ber.:	0,701	0,513	0,247	0,060	-0,065	-0,142	-0,185	-0,207	-0,224	-0,251	-0,287
90°											
gef.:	0,613	0,420	0,139	0,001	-0,079	-0,123	-0,152	-0,162	-0,185	-0,190	-0,194
ber.:	0,566	0,409	0,150	0,013	-0,078	-0,123	-0,133	-0,140	-0,150	-0,177	-0,210

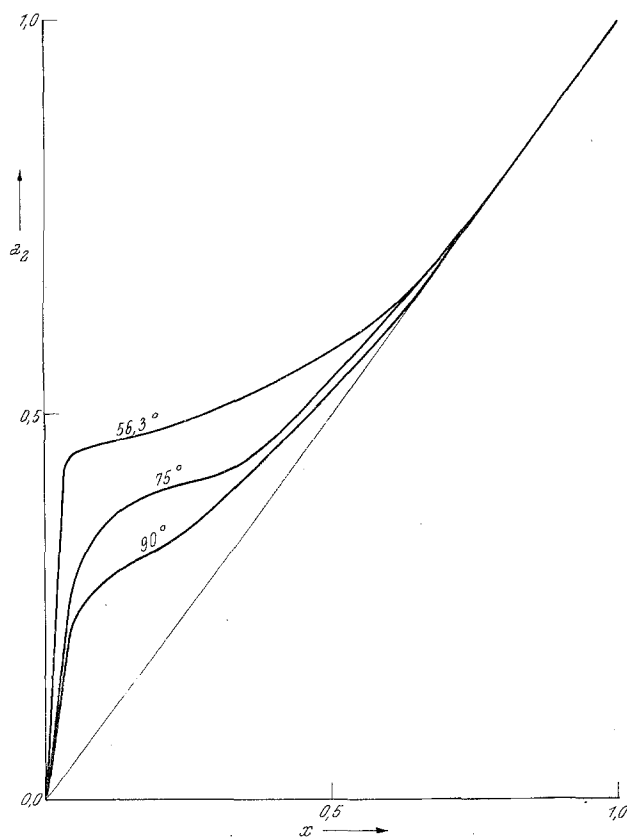


Abb. 7. Aktivität  $a_2$  des Phenols gegen Molenbruch  $x$ . Schleifenförmige Kurven, die mit steigender Konzentration in die Raoult'sche Gerade münden

(= 0,24 Mol%) zu 75,8°. NaCl zeigte für 1 Gew.% (= 0,312 Mol%) eine etwas niedrigere *MTk* von 76,3°. Zusatz von wasserlöslichen Salzen setzt also die kritische Entmischungstemperatur des Systems hinauf. Dies beruht darauf, daß NaCl und auch KCl nur in Wasser, nicht aber in Phenol löslich sind. Auf Grund dieser Tatsache wird die kritische Mischungs- (bzw. Entmischungs-)temperatur hinaufgesetzt, wenn es sich um ein System mit oberem kritischem Entmischungspunkt handelt. Diese Erhöhung der *MTk* hängt aber nicht nur von der Natur und der Menge der zugesetzten Substanz ab, sondern auch von der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches<sup>14</sup>.

In der Kapillare beim Mikroversuch nach *Fischer* kann zunächst für kleine Salzkonzentrationen angenommen werden, daß die beiden Flüssigkeiten im Verhältnis der kritischen Zusammensetzung vorhanden sind. Steigender Salzzusatz verschiebt dieses Verhältnis, so daß es bei höheren Salzkonzentrationen zu den von *Fischer* und Mitarbeitern

eingehend beschriebenen Erscheinungen kommt, die eine exakte Mikrobestimmung unmöglich machen bzw. diese nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz des gelösten Stoffes im Wasser sinnvoll erscheinen lassen

Nach Gl. (12) ist eine Entmischung nur dann möglich, wenn die linke Seite  $< 0$  ist. Für eine reguläre Mischung ergibt die Auftragung von  $a_2$  gegen  $x$  S-förmige Kurven, die anzeigen, daß die betreffende Komponente bei drei verschiedenen Molenbrüchen die gleiche Aktivität besitzt, daß also drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein sollten<sup>12b</sup>. Bei unserem System Wasser/Phenol zeigt diese Auftragung schleifenförmig auseinandergezogene Kurven, die mit zunehmender Temperatur sich der *Raoult*schen Geraden nähern. Innerhalb der Schleife kann die Entmischung auftreten (Tab. 5, Abb. 7). Die Gesamtenthalpie  $\Delta \bar{G}$  ist, im Sinne der Gl. (9) als Funktion von  $x$  aufgetragen, stets negativ und konkav gegen die  $x$ -Achse (Tab. 6, Abb. 8).

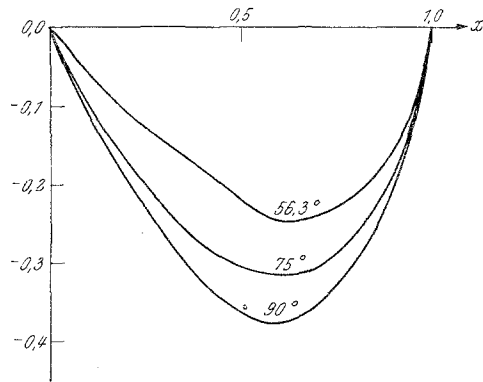


Abb. 8. Gesamtenthalpie  $\Delta \bar{G}$  für die untersuchten Temperaturen als Funktion des Molenbruches  $x$ . Die Kurven verlaufen konkav zur  $x$ -Achse

<sup>14</sup> Siehe Vortrag von *R. Fischer*, gehalten beim „International Symposium on Microchemical Techniques“, Pennsylvania University, U. S. A., August 1961 (im Druck).

Tabelle 5. Aktivitäten  $a_2$  des Phenols im System Wasser(1)—Phenol(2) in Abhängigkeit von der molaren Konzentration  $x$  (Phenol) für die untersuchten Temperaturen

$x$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
56,3°:	0,449	0,464	0,478	0,507	0,536	0,580	0,630	0,714	0,800	0,900	0,950
75°:	0,261	0,349	0,402	0,417	0,472	0,545	0,622	0,714	0,800	0,900	0,950
90°:	0,213	0,282	0,324	0,381	0,456	0,530	0,606	0,700	0,800	0,900	0,950

Tabelle 6. Gesamtenthalpie  $\Delta \bar{G}$  des Systems Wasser(1)—Phenol(2) und ideale Mischungsenthalpie  $\Delta \bar{G}^{\text{id}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration für die untersuchten Temperaturen. Werte der molaren Überschussenthalpie  $\Delta \bar{G}^{\text{E}}$  siehe Tab. 2, letzte Spalte

$x$	$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^{\text{id}} + \Delta \bar{G}^{\text{E}}$					
	$\Delta \bar{G}^{\text{id}}$	$\Delta \bar{G}$ 56,3°	$\Delta \bar{G}^{\text{id}}$	$\Delta \bar{G}$ 75°	$\Delta \bar{G}^{\text{id}}$	$\Delta \bar{G}$ 90°
0,05	— 0,129	— 0,033	— 0,137	— 0,054	— 0,143	— 0,066
0,1	— 0,210	— 0,060	— 0,225	— 0,094	— 0,234	— 0,113
0,2	— 0,326	— 0,108	— 0,334	— 0,157	— 0,360	— 0,195
0,3	— 0,398	— 0,145	— 0,421	— 0,229	— 0,439	— 0,276
0,4	— 0,439	— 0,181	— 0,464	— 0,279	— 0,485	— 0,323
0,5	— 0,452	— 0,219	— 0,479	— 0,306	— 0,500	— 0,368
0,6	— 0,439	— 0,248	— 0,464	— 0,313	— 0,485	— 0,375
0,7	— 0,398	— 0,240	— 0,421	— 0,305	— 0,439	— 0,350
0,8	— 0,326	— 0,212	— 0,344	— 0,260	— 0,360	— 0,296
0,9	— 0,210	— 0,154	— 0,225	— 0,183	— 0,234	— 0,201
0,95	— 0,129	— 0,102	— 0,137	— 0,116	— 0,143	— 0,126