

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 2. Mitt.:¹

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1961)

In Fortsetzung einer in der 1. Mitt.¹ ausgeführten Untersuchung wurde das System Wasser (1)—Äthanol (2) nach verschiedenen Methoden hinsichtlich der Richtigkeit und Verlässlichkeit der experimentellen Daten verschiedener Autoren überprüft. Die untersuchten Daten galten für Versuchstemperaturen von 25° und 50°. Zur näherungsweise Integration wurden zwei Verfahren nach *Margules*, das auf der *Gaußschen* Methode der kleinsten Quadrate beruhende Verfahren nach *Musil* und *Breitenhuber*, sowie als das genaueste und stets verlässlichste das Verfahren der numerischen Integration nach *Runge* und *Kutta* verwendet. Die Ergebnisse werden zur Darstellung der Aktivitätskoeffizienten des Systems bei den beiden Versuchstemperaturen und zur Errechnung der Werte der freien molaren Zusatzenthalpie verwendet und diskutiert. Der Lösungsansatz nach *Redlich-Kister* wird zur Kontrolle der Rechnung herangezogen.

Zur Bestimmung von Äthanol in wässrigen Lösungen stehen nach der Mikroschnellmethode von *R. Fischer*² verschiedene Testflüssigkeiten (Tfl) zur Verfügung. Wie schon in der ersten Mitteilung ausgeführt¹, umspannen diese Tfl den ganzen Bereich von 0 — 100 Mol% Äthanol und setzen den Chemiker und vor allem den Physikochemiker in die Lage, schnell, sicher und rasch die Zusammensetzung eines derartigen binären Alkohol—Wasser-Gemisches zu bestimmen.

¹ 1. Mitt.: *F. Gölles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961).

² *R. Fischer*, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta **1951**, 296/301.

An experimentell gefundenen Daten für das System Äthanol (2)—Wasser (1) erschienen die Arbeiten von *Adam* und *Guggenheim*³, *Jones*, *Schoenborn* und *Colburn*⁴ und von *Griswold*, *Haney* und *Klein*⁵ als die in jüngster Zeit wichtigsten. *Adam* und *Guggenheim* geben in gewohnter Weise die Ergebnisse ihrer Dampfdruckmessungen sowie die Zusammensetzung der wässrigen Phase und des Destillates an. Hieraus wurden

Tabelle 1. Integration der von *Adam* und *Guggenheim* gemessenen Total- und Partialdampfdruckkurven des Systems Wasser(1)—Äthanol(2) nach der Methode von *Runge—Kutta*. x und y bedeuten den Gehalt der flüssigen und der Dampfphase an Äthanol, $1-y$ den Gehalt der Dampfphase an Wasser. Versuchstemp. 25°

P	x	y	$p_2(\text{beob.})$	$p_2(\text{ber.})$	$1-y$	$p_1(\text{beob.})$	$p_1(\text{ber.})$
24,65	0,000	0,000	0,00	0,00	1,000	24,65	24,65
29,7	0,031	0,238	7,06	7,06	0,762	22,8	22,65
34,7	0,062	0,364	12,5	12,65	0,636	22,2	22,05
39,7	0,103	0,461	18,5	18,34	0,538	21,5	21,34
44,7	0,160	0,539	24,0	24,1	0,461	20,6	20,60
49,7	0,280	0,609	30,5	30,4	0,391	19,4	19,42
50,7	0,322	0,624	31,9	31,8	0,376	19,0	19,06
51,7	0,370	0,640	33,2	33,1	0,360	18,5	18,61
52,7	0,412	0,657	34,5	34,6	0,343	18,0	18,08
53,7	0,466	0,677	36,4	36,3	0,323	17,4	17,34
54,7	0,523	0,698	37,9	38,1	0,302	16,5	16,52
55,7	0,585	0,722	40,0	40,2	0,278	15,6	15,48
56,7	0,650	0,751	42,5	42,6	0,249	14,3	14,10
57,7	0,760	0,800	46,0	46,2	0,200	11,5	11,54
58,7	0,900	0,925	54,3	54,1	0,075	5,0	4,90
59,0	1,000	1,000	59,0	59,0	0,000	0,0	0,00

nach der Methode von *Runge* und *Kutta*⁶, sowie nach den Methoden von *Musil—Breitenhuber*⁷ und *Margules*⁸ die einzelnen Partialdrucke berechnet und die Ergebnisse mit den experimentell von den genannten Autoren gefundenen Daten in Vergleich gesetzt.

Jones und Mitarbeiter⁴ haben für konstanten Druck von 760 mm die Gleichgewichtsdaten für das vorliegende System aus Siedepunktmessun-

³ *N. K. Adam* und *E. A. Guggenheim*, Proc. Roy. Soc. [London] A **139**, 231 (1933).

⁴ *C. A. Jones*, *E. M. Schoenborn* und *A. P. Colburn*, Ind. Engng. Chem. **35**, 666 (1943).

⁵ *J. Griswold*, *I. D. Haney* und *V. A. Klein*, Ind. Engng. Chem. **35**, 701 (1943).

⁶ s. bei *L. Collatz*, Numerische Beh. von Differentialgleichungen, Springer, Berlin **1951**.

⁷ *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allgem. Wärmetechnik **5**, 103 (1954).

⁸ *M. Margules*, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **104**, 1243 (1895).

gen bestimmt. Diese Ergebnisse finden sich ausgewertet und als Beispiel für die Anwendung des *Redlich*schen Lösungsansatzes⁹ bei *Kortüm*¹⁰.

Dieselben Autoren haben Dampfdruckmessungen bei konstanter Temperatur von 50° und 60° für dasselbe System ausgeführt. Diese Messungen wurden nach den geschilderten Methoden rechnerisch überprüft und in dieser Mitteilung die Werte für 50° mit den von *Adam* und *Guggenheim*³ gefundenen Werten für 25° verglichen.

Aus den errechneten Werten wurde nach der thermodynamischen Beziehung

$$\Delta \bar{G}^E = RT [x \cdot \ln f_2 + (1 - x) \ln f_1] \quad (1)$$

die Größe $\Delta \bar{G}^E$ errechnet und ihr Verlauf mit steigender Konzentration für die beiden Versuchstemperaturen dargestellt.

Für sämtliche näherungsweise Ansätze zeigt sich, daß die Verwendung von zwei Parametern vernünftigen Anforderungen an die Genauigkeit vollauf genügt. Wo Abweichungen auftreten, können Ansätze für praktische Zwecke beibehalten werden, wenn man die Punkte eines gewissen Intervalls im Sinne einer möglichst guten Anpassung mit der Ausgleichsrechnung weiter verbessert. Es sei jedoch bemerkt, daß für geübte Rechner die Durchführung der numerischen Integration nach *Runge-Kutta* keinen erheblichen Mehraufwand gegenüber der Durchführung einer Ausgleichsrechnung bedeutet.

Margules nähert die Werte der Partialdrucke p_1 und p_2 mit einem Exponentialansatz an, der sich dem von *Musil* und

⁹ O. T. Redlich und A. Kister, Ind. Engng. Chem. 40, 345 (1948).

¹⁰ G. Kortüm und H. Buchholz-Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer, Berlin 1952.

Tabelle 2. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, freie molare Zusatzenthalpie ΔG^E des Systems Wasser(1)—Äthanol(2), sowie die Werte der Größe $\log f_2/f_1$ (beobachtet und nach *Redlich* und *Kister* berechnet). 1 — x Molenbruch des Wassers, x Molenbruch des Äthanol in der wässrigen Phase, Versuchstemp. 25°

1 - x	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
log f ₁	0,000	0,007	0,002	0,041	0,097	0,146	0,190	0,243	0,290	0,308	---
log f ₂	---	0,483	0,352	0,231	0,146	0,097	0,049	0,021	0,009	0,004	0,000
log f ₂ /f ₁	---	0,489	0,354	0,189	0,049	0,049	0,141	0,209	0,281	---	0,303
log f ₂ /f ₁ (ber.)	0,694	0,471	0,309	0,155	0,043	0,044	0,140	0,206	0,299	---	0,362
$\Delta \bar{G}^E$	0	57,73	93,69	133,3	164,1	165,3	143,7	119,5	84,5	39,5	0

Breitenhuber in erster Näherung verwendeten Exponentialansatz als gleichwertig erweist. Die Methode der näherungsweise Darstellung der Total- und Partialdrucke ist bei *Musil* und *Breitenhuber*⁷ näher erläutert. Sie verwenden einen Ansatz, dessen Potenzexponent aus zwei Konstanten und zwei konzentrationsabhängigen Variablen besteht. *Margules* setzt

$$\begin{aligned} 0,43 \log f_1 &= x_2^2 \cdot [A + 2(B - A)x_1] \text{ und} \\ 0,43 \log f_2 &= x_1^2 \cdot [B + 2(A - B)x_2] \end{aligned} \quad (2)$$

Die rechte Seite dieser Beziehung ist der Exponent der e -Potenz und identisch mit den nach *Musil* erhaltenen Potenzexponenten

$$X_i a_i + X_{(1-i)} b_{(1-i)}$$

Die auf beide Arten erhaltenen Exponenten sind, wie Tab. 3 (jeweils dritte und vierte Zeile der Kolonne) zeigt, bis auf ganz geringfügige Schwankungen identisch.

Für die beiden Partialdrucke ergibt sich

$$p_1 = p_{01} x_1 \cdot \exp 2,3 x_2^2 [A + 2(B - A)x_1], \quad (3)$$

und ein analoger Ausdruck für p_2 durch Vertauschen sämtlicher Indizes, und der A und B. Ferner gilt

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x_1} \right) = p_{01} e^A - p_{02} \quad \text{und} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) = p_{02} e^B - p_{01} \quad (4)$$

Daraus werden die beiden Konstanten A und B

$$A = \ln \left[\left(\frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{x_1 \rightarrow 0} + p_{02} \right] - \ln p_{01} \quad \text{und} \quad B = \ln \left[\left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} + p_{01} \right] - \ln p_{02} \quad (5)$$

Diese sind, wie man sofort sieht, nichts anderes als die von *Breitenhuber* mit Hilfe des Differenzenspiegels gewonnenen Ausdrücke

$$x_1 = \ln \frac{P(0) + P'(0)}{P(1)} \quad \text{und} \quad x_2 = \ln \frac{P(1) - P'(1)}{P(0)}. \quad (6)$$

Man kann also die Werte für die $\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0}$ in (5) mit dem Differenzenspiegel leicht und hinreichend genau berechnen.

*Margules*⁸ verwendet noch einen zweiten Ansatz zur Errechnung der Partialdrucke. Er setzt

$$\log f_1 = (2B - A) \cdot x_2^2 + 2(A + B) \cdot x_2^3 \quad (7)$$

Durch Vertauschen der Indices und Buchstaben ergibt sich die Beziehung für $\log f_2$.

Die Werte der Konstanten ergeben sich mit hinreichender Genauigkeit aus den durch *Runge-Kutta*-Integration gefundenen $\log f_{i-x}$ -Kurven

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} \log f_1 = A \quad \text{und} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \log f_2 = B \quad (8)$$

Diese Konstanten sind jedoch, wie man sieht, nicht identisch mit den durch die Gl. (5) festgelegten, sondern müssen durch rechnerische Bil-

Tabelle 3. Vergleich der nach *Musil-Breitenhuber* in zweiter Näherung, ferner der nach *Margules (I)* und *(II)* erhaltenen Werte der Partial- und Totaldampfdruckkurven des Systems Äthanol-Wasser mit den experimentell gefundenen und den nach *Runge-Kutta* errechneten Werten. Diese Werte sind aus den Werten der Tab. 1 (Spalte 5 und 8) auf den Kurven für die unten angegebenen Konzentrationen interpoliert. (exp. = experimentell). Versuchstemp. 25°

x 1-x	0,1 0,9	0,2 0,8	0,3 0,7	0,4 0,6	0,5 0,5	0,6 0,4	0,7 0,3	0,8 0,2	0,9 0,1
<i>P</i>									
<i>Runge</i>	41,1	46,7	50,2	52,3	54,1	56,0	57,4	58,0	58,3
exp.	39,5	46,6	50,2	52,4	54,3	56,0	56,9	58,0	58,6
<i>Musil</i>	38,1	45,4	49,8	52,6	54,6	56,4	57,3	58,7	59,2
<i>Marg. I</i>	38,3	45,3	49,9	52,5	54,7	56,2	57,4	58,6	59,0
<i>Marg. II</i>	43,0	48,7	50,35	53,7	56,2	56,7	58,0	60,0	60,0
<i>p₁</i>									
<i>Runge</i>	22,3	20,2	19,2	18,2	17,2	16,2	13,3	10,0	4,9
exp.	22,3	20,1	19,2	18,2	17,4	15,7	13,3	9,95	5,0
<i>Musil</i>	22,5	20,8	19,4	18,2	16,8	15,2	12,9	9,9	5,7
<i>Marg. I</i>	22,5	20,8	19,4	17,9	16,7	15,2	13,0	9,95	5,6
<i>Marg. II</i>	22,2	20,1	18,8	17,5	16,0	14,7	12,8	10,5	6,4
<i>p₂</i>									
<i>Runge</i>	18,8	26,5	31,0	34,1	36,9	40,0	44,1	48,0	53,4
exp.:	17,2	26,5	31,0	34,2	36,9	40,3	43,6	48,05	53,6
<i>Musil</i>	15,6	24,6	30,4	34,4	37,8	41,2	44,4	48,8	53,5
<i>Marg. I</i>	15,8	25,2	30,5	34,6	38,0	41,0	44,4	48,7	53,4
<i>Marg. II</i>	20,8	28,6	31,6	36,2	40,2	42,0	45,2	49,5	53,6

dung des Grenzwertes nach *Carlson* und *Colburn*¹¹ bestimmt werden. Der Rechengang findet sich bei *Kortüm* (l. c., S. 164) beschrieben.

Der so aufgebaute Ansatz von *Margules* sei zum Unterschied von dem erstgenannten mit *Margules (II)* bezeichnet. Tab. 3 bringt für die Versuchstemperatur von 25° die Ergebnisse. Betrachtet man die Abweichung der Werte nach *Runge* von den experimentell gefundenen, so fällt für den Totaldruck *P* auf, daß der am steil ansteigenden linken

¹¹ H. C. Carlson und A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. **34**, 581 (1942).

Kurvenast gelegene Wert für $x = 0,1$ eine Abweichung von 1,6 mm gegenüber dem experimentellen Wert von 39,5 mm zeigt. Diese Abweichung geht auf das Konto des Wertes für den Partialdruck p_2 , der

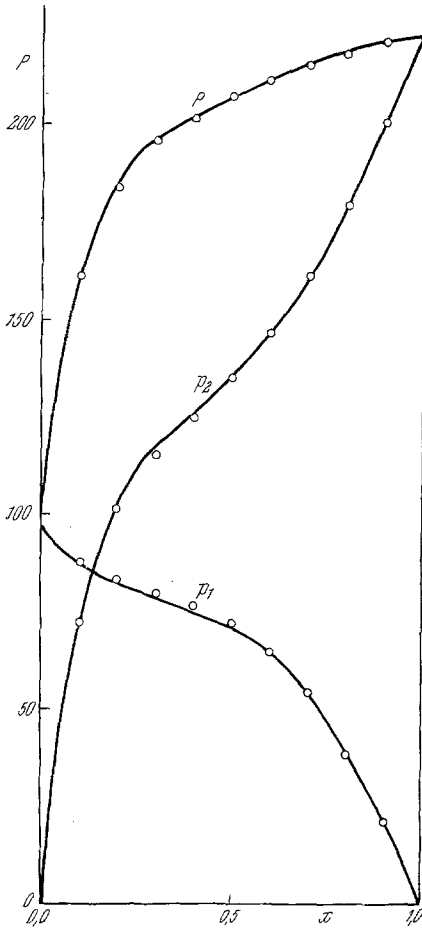


Abb. 2

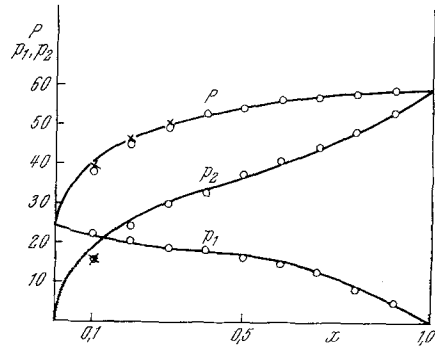


Abb. 1

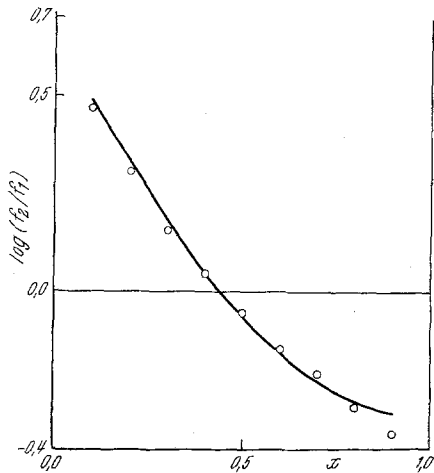


Abb. 3

Abb. 1. Total- und Partialdampfdruckkurven des Systems Wasser(1)—Äthanol(2). Ausgezogene Linie Werte nach *Runge—Kutta*. \odot Werte der 2. Näherung nach *Musil*, \times experimentelle Werte. Versuchstemperatur 25°

Abb. 2. Total- und Partialdampfdruckkurven des Systems Äthanol—Wasser für die Versuchstemperatur 50° . Zeichen wie in Abb. 1

Abb. 3. *Redlich'scher* Lösungsansatz für das System Äthanol(2)—Wasser(1) bei 25° . \odot Näherungsweise errechnete Werte

dieselbe Abweichung aufweist, während der Partialdruck p_1 mit dem experimentellen Wert in guter Übereinstimmung steht. Ansonsten zeigt die ganze Kurve eine gute Übereinstimmung der Werte, die keines-

falls einen größeren Fehler als 0,5 mm aufweisen (Wert für P bei $x = 0,7$). Dies liegt auf jeden Fall innerhalb der für experimentelle Bestimmungen zu verlangenden Versuchsgenauigkeit. Es geben daher die Werte nach *Runge-Kutta* den Kurvenverlauf mit hinreichender Genauigkeit wieder.

Betrachtet man die Werte nach *Musil* in zweiter Näherung — mit denen die nach *Margules (I)* praktisch identisch sind (die geringen Abweichungen von höchstens 0,2 mm sind auf Ungenauigkeiten im numerischen Rechnen zurückzuführen) —, so sieht man, daß die mit Hilfe des Differenzenspiegels gewonnenen und dann mit Hilfe des *Gaußschen* Algorithmus verbesserten Parameter A und B fähig sind, in *guter* Näherung den Kurvenverlauf darzustellen. Es bleibt dem persönlichen Geschmack des Rechners überlassen, entweder nach *Margules (I)* oder nach *Musil* die Rechnung in erster Näherung durchzuführen. Die zweite Näherung kann dann stets mit Hilfe des *Gaußschen* Algorithmus errechnet werden.

Die nach *Margules (II)* errechneten Werte liegen im ganzen System durchwegs zu hoch. Die größte Abweichung von den experimentellen Werten ergibt sich wiederum am linken, steil ansteigenden Kurvenast.

Abb. 1 bringt die Ergebnisse. Die ausgezogene Linie stellt den Verlauf der Kurven nach *Runge-Kutta*, die Zeichen geben die Abweichung der einzelnen Verfahren an.

Die isothermen Dampfdruckmessungen von *Jones*⁴ finden sich, nach *Runge-Kutta* integriert, in Tab. 4. Diese Tabelle enthält auch die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des untersuchten Systems für die Versuchstemperatur 50° C. Die Reindampfdrucke betragen für Äthanol 223,4 mm und für Wasser 96,27 mm.

Tab. 5 bringt die Ergebnisse der Durchrechnung nach den verschiedenen Näherungsverfahren. Sie gibt einen Überblick über die Größe der Abweichung der ersten und zweiten Näherung nach *Musil-Breitenhuber*, bzw. *Margules (I)*. Die Konstanten der ersten Näherung wurden nach Formel (5), die der zweiten mit dem *Gaußschen* Algorithmus gewonnen. Abb. 2 bringt die Ergebnisse.

Zur Kontrolle der thermodynamischen Konsistenz der rechnerisch gefundenen leistet ein von *Redlich* und *Kister*⁹ angegebener Ansatz gute Dienste. Er läßt sich kurz folgendermaßen ableiten:

Schafft man in Formel (1) den Ausdruck RT auf die linke Seite und ersetzt die natürlichen Logarithmen durch dekadische, so ergibt sich:

$$Q = \frac{\Delta \bar{G}^E}{2,3 RT} = (1 - x) \log f_1 + x \cdot \log f_2 \quad (9)$$

Differenziert man die rechte Seite nach x , so erhält man:

$$\frac{dQ}{dx} = -\log f_1 + \log f_2 = \log (f_2/f_1) \quad (10)$$

Tabelle 4. Integration der von Jones und Mitarbeitern gemessenen Totaldampfdruckkurve des Systems Wasser(1)—Äthanol(2) für eine Versuchstemperatur von 50°. $p_{01} = 96,27$ mm, $p_{02} = 223,4$ mm. Bezeichnungen wie in Tab. 1

x	P	y	$1-y$	p_1	p_2	$\log f_1$	$\log f_2$
0,0	96,25	0,0	1,000	96,25	0,0		
0,1	160,0	0,452	0,548	87,6	72,4	0,0048	0,5107
0,2	185,5	0,554	0,446	82,6	102,9	0,0314	0,3623
0,3	197,8	0,600	0,400	79,3	118,5	0,0752	0,2375
0,4	202,2	0,626	0,374	75,3	126,9	0,1139	0,1523
0,5	206,5	0,655	0,345	71,2	135,1	0,1703	0,0630
0,6	211,0	0,690	0,310	65,4	145,6	0,2305	0,0358
0,7	215,5	0,745	0,255	55,0	160,5	0,2799	0,0112
0,8	219,8	0,820	0,180	39,7	180,1	0,3141	0,0030
0,9	222,0	0,900	0,100	22,2	200,0	0,3617	-0,0004
1,0	223,4	1,000	0,000	0,00	223,4		

Tabelle 5. Angenäherte Integration der Total- und Partialdampfdruckkurven des Systems Äthanol(1)—Wasser(2) nach *Musil-Breitenhuber* bzw. *Margules (II)*. Konstanten der ersten Näherung: $A = 0,777$, $B = 1,668$, Konstanten der zweiten Näherung: $A' = 0,770$, $B' = 1,617$. In der Tab. werden lediglich die Ergebnisse und die sich nach der ersten und zweiten Näherung zeigenden Abweichungen von den Werten nach *Runge* (siehe Tab. 4) angeführt

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$1-x$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,7	0,3	0,2	0,1
$p_1 (2 \cdot N)$	20,6	38,6	54,0	64,9	72,1	76,8	80,4	83,6	88,1
$p_1 (1 \cdot N)$	21,0	39,9	55,0	66,2	73,5	77,9	82,2	83,8	88,3
$\Delta (II)$	-1,6	-1,1	-1,0	-0,5	+1,8	+1,5	+1,1	+1,0	+0,5
$\Delta (I)$	-1,2	+0,2	+0,0	+0,8	+3,2	+2,6	+2,9	+1,2	+0,7
$p_2 (II \cdot N)$	201,0	179,9	161,9	147,0	135,5	125,0	115,8	101,9	72,1
$p_2 (1 \cdot N)$	201,0	180,0	161,8	147,0	135,1	125,9	117,2	104,6	75,6
$\Delta (II)$	+1,0	-0,2	+1,4	+1,4	-0,7	-1,9	-2,7	-1,0	-0,3
$\Delta (I)$	+1,0	-00,1	+1,3	+1,4	-1,1	-1,0	-1,4	+1,7	+3,2
$P (II)$	221,6	218,5	215,9	211,9	207,6	201,8	196,2	184,5	160,2
$P (I)$	222,1	219,9	216,8	213,2	208,6	203,8	199,4	188,4	163,9
l_2	-0,4	-1,3	+0,4	+0,9	+1,1	-0,4	-1,6	-1,3	+0,2
l_1	+0,1	+0,1	+1,3	+2,2	+2,1	+1,6	+1,6	+2,6	+3,9

Durch einfache Umrechnung folgt aus (9) und (10)

$$\log f_1 = Q - x \cdot \frac{dQ}{dx} \quad \text{und} \quad \log f_2 = Q + (1-x) \cdot \frac{dQ}{dx} \quad (11)$$

Für die Endwerte $x = 1$ und $x = 0$ nimmt Q den Wert 0 an. Daher folgt aus (11)

$$\int_0^1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right) \cdot dx = \int_0^1 \log (f_2/f_1) \cdot dx = 0 \quad (12)$$

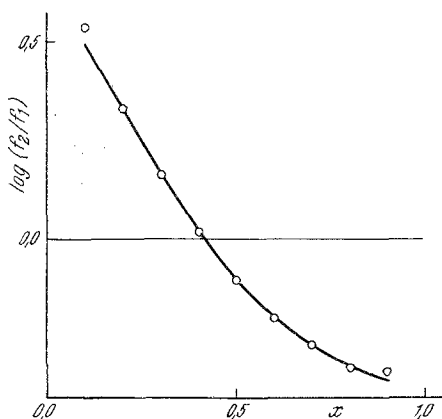


Abb. 4

Abb. 4. Redlichscher Lösungsansatz für dasselbe System bei 50°. \odot errechnete Werte

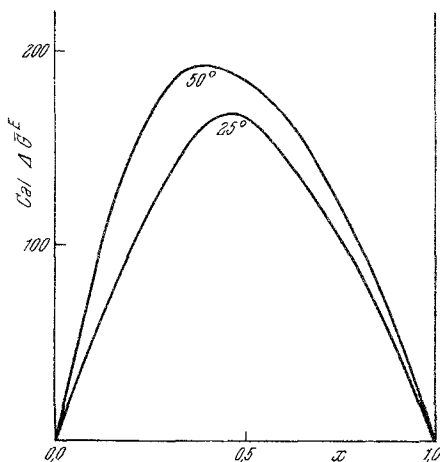


Abb. 5

Abb. 5. Freie Molare Zusatzenthalpie $\Delta \bar{G}^E$ im System Wasser(1)—Äthanol(2). Versuchstemperaturen 25° und 50°. Abszisse Molenbruch, Ordinate Cal

Dies bedeutet, daß beim Auftragen von $\log (f_2/f_1)$ gegen x die Fläche zwischen Kurve und x -Achse Null sein muß.

Das Integral (12) ist in den meisten Fällen nicht geschlossen lösbar. Redlich und Kister stellen für die Größe Q folgenden Ansatz auf:

$$\begin{aligned} \log (f_2/f_1) = & B (1 - 2x) + C [6x(1-x) - 1] \\ & + D (1 - 2x) [1 - 8x(1-x)] \end{aligned} \quad (13)$$

Die Terme der Gl. (13) entsprechen den verschiedenen Mischungs-typen. Für den vorliegenden Fall kommt man mit Gl. (13) unter Verwendung der Terme B und C zum Ziel. Dies bedeutet aber, da Gl. (13) mit zwei Termen mit der Margules'schen Gl. identisch ist, daß sich für die Temperaturen 25° und 50° die Messungen mit dieser Gl. befriedigend darstellen lassen. Die Werte für 25° finden sich in Tab. 2. Für 50° sind

diese Werte zusammen mit denen der freien molaren Zusatzenthalpie $\Delta \bar{G}^E$ in Tab. 6 dargestellt.

Tabelle 6. Werte für $\log f_2 - \log f_1$ nach *Redlich—Kister*, sowie Werte der freien molaren Zusatzenthalpie $\Delta \bar{G}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch für 50°

x $\log(f_2/f_1)$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
(exp.)	0,506	0,331	0,162	0,038	-0,107	-0,195	-0,269	-0,311	-0,361
(ber.)	0,538	0,330	0,161	0,012	-0,107	-0,202	-0,275	-0,330	-0,340
$\Delta \bar{G}^E$	81,8	144,2	182	192	184	168	136	98	70,0

Abb. 3 und 4 bringen die nach *Redlich—Kister* gezeichnete Kurve der experimentellen $\log f_2/f_1$ -Werte mit den eingezeichneten berechneten Näherungswerten. Die freie molare Zusatzenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration findet sich für beide Versuchstemperaturen in Abb. 5 dargestellt. Man sieht, daß das Kurvenmaximum mit steigender Temperatur nach links rückt.