

**Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung
thermodynamischer Daten
aus experimentell gefundenen Werten, 3. Mitt.:¹***

Zur Berechnung der thermodynamischen Überschußfunktionen (excess-functions) im System Äthanol—Wasser

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Dezember 1961)

Dampfdruckmessungen verschiedener Autoren wurden in bekannter Weise nach der Methode von *Runge—Kutta* numerisch integriert und die Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser (1)—Äthanol (2) wurden aus den überprüften Dampfdruckmessungen berechnet. Die thermodynamischen Überschußfunktionen (excess-functions) $\Delta\bar{G}^E$, $\Delta\bar{H}$ und $T \cdot \Delta\bar{S}^E$ wurden für die Temperaturen 50 und 200° C errechnet und mit vorhandenen Werten für 25° C in Vergleich gesetzt. Diese Funktionen verlaufen unsymmetrisch und unter Vorzeichenwechsel.

*Jones*² und *Griswold*, *Haney* und *Klein*³ haben die Total- und Partialdruckkurven des binären Systems Wasser (1)—Äthanol (2) für verschiedene Temperaturen experimentell ermittelt. *Griswold* und Mitarb. geben allerdings nur die Totaldampfdruckkurve und die Zusammensetzung des Destillates für die Temperaturen von 150°, 200°, 250° und 275° an. Dieser

* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, Vorstand des Instituts für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz, zur Vollendung des 60. Lebensjahres ergebenst gewidmet.

¹ 1. Mitt.: *F. Gölles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); 2. Mitt.: *F. Gölles*, Mh. Chem. **93**, 191 (1962).

² *C. A. Jones* und *E. M. Schoenborn*, Ind. Engng. Chem. **35**, 666 (1943).

³ *J. Griswold*, *J. D. Haney* und *V. A. Klein*, Ind. Engng. Chem. **33**, 701 (1943).

Temperaturbereich ist für die Untersuchung der bei der Mikroanalyse nach *R. Fischer*⁴ auftretenden Erscheinungen der wichtigste.

Mit Hilfe der in der Literatur gefundenen Angaben über die Reindrucke beider Bestandteile⁵ gelingt es, das vollständige Dampfdruckdiagramm zu zeichnen und daraus in bekannter Weise die Aktivitätskoeffizienten für die untersuchten Temperaturen zu errechnen. Die Größen

der thermodynamischen Überschuffunktionen (excess-funktionen) lassen sich aus den vorhandenen Angaben mit hinreichender Genauigkeit annähernd darstellen.

Die Dampfdruckmessungen von *Jones* (l. c.) befinden sich ausgewertet bereits in der zweiten Mitteilung¹. Für 60° wurde die Auswertung in vorliegender Mitteilung durchgeführt. Die Angaben von *Griswold* und Mitarb. (l. c.) beziehen sich auf Temperaturen von 150 bis 250° und werden mit den von *Jones* zusammen in den beiden folgenden Tabellen gebracht.

Die Methode von *Runge* und *Kutta* zur numerischen

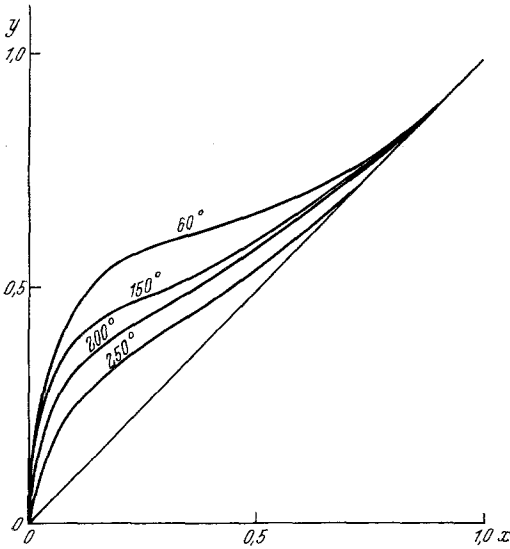


Abb. 1. Dampfphase (y) Funktion der wässrigen Phase (x) für verschiedene Temperaturen im binären System Wasser/Äthanol

Integration findet sich in der ersten Mitteilung¹ genau beschrieben. Tab. 1 bringt die Ergebnisse für die Temperaturen 60, 150, 200 und 250°.

Für die höheren Temperaturen sind die Druckangaben, um mit den Angaben für die niedrigeren Einheitlichkeit herzustellen, ebenfalls in mm Hg angeführt. Die Umrechnung für das angelsächsische Maß lb/sq. in. abs. geschieht durch Multiplikation mit dem Faktor 51,71.

In Abb. 1 ist die Zusammensetzung der Dampfphase y (Mole Äthanol) als Funktion der wässrigen Phase x (Mole Äthanol) aufgetragen. Es ergeben sich nach oben gebauchte Kurven, die bei zunehmenden Temperaturen jeweils geringere Krümmung aufweisen und für höhere molare Gehalte in die *Raoult'sche* Gerade übergehen.

Tab. 2 bringt übersichtlich die Reindrucke von Wasser und Äthanol, die mit steigender Temperatur rasch zunehmen. Nach den Angaben von

⁴ *R. Fischer, E. Pinter* und *H. Auer*, Pharmaz. Zhalle **99**, 299 (1960).

⁵ *Landolt-Börnstein* Tabellen, Hw. II, S. 1362ff.

Tabelle 1

Werte des Totaldruckes P , der Zusammensetzung der wäßrigen Phase (x) und der Dampfphase (y), berechnet nach *Runge* und *Kutta*, sowie experimentell gefundene Werte für y für die Temperaturen 60° , 150° , 200° und 250° . In Klammer unter den y -Werten die experimentell gefundenen Werte. Angaben für P in mm Hg

60°

| | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| x | 0,005 | 0,015 | 0,030 | 0,053 | 0,075 | 0,100 | 0,140 |
| y | 0,045 | 0,161 | 0,254 | 0,334 | 0,400 | 0,457 | 0,508 |
| | (0,050) | (0,160) | (0,245) | (0,335) | (0,401) | (0,455) | (0,510) |
| P | 160,0 | 180,0 | 200,0 | 220,0 | 240,0 | 260,0 | 280,0 |

| | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|
| x | 0,205 | 0,330 | 0,495 | 0,725 |
| y | 0,555 | 0,604 | 0,669 | 0,765 |
| | (0,553) | (0,602) | (0,670) | (0,766) |
| P | 300,0 | 320,0 | 340,0 | 360,0 |

150°

| | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| x | 0,073 | 0,122 | 0,220 | 0,340 | 0,540 | 0,600 |
| y | 0,334 | 0,407 | 0,470 | 0,543 | 0,640 | 0,700 |
| | (0,334) | (0,405) | (0,465) | (0,540) | (0,645) | (0,695) |
| P | 5530 | 6030 | 6530 | 7030 | 7530 | 7600 |

200°

| | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| x | 0,058 | 0,070 | 0,086 | 0,108 | 0,130 | 0,160 | 0,195 |
| y | 0,247 | 0,277 | 0,306 | 0,334 | 0,362 | 0,388 | 0,410 |
| | (0,247) | (0,277) | (0,310) | (0,330) | (0,364) | | |
| P | 15500 | 16000 | 16500 | 17000 | 17500 | 18000 | 18500 |

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,237 | 0,275 | 0,330 | 0,375 | 0,450 | 0,520 | 0,635 |
| y | 0,433 | 0,457 | 0,497 | 0,525 | 0,575 | 0,613 | 0,667 |
| P | 19100 | 19500 | 20100 | 20500 | 21100 | 21500 | 21900 |

250°

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
| x | 0,063 | 0,080 | 0,098 | 0,120 | 0,142 | 0,164 | 0,191 |
| y | 0,192 | 0,222 | 0,252 | 0,282 | 0,304 | 0,325 | 0,345 |
| | | | | | (0,310) | (0,320) | (0,350) |
| P | 37076 | 38076 | 39076 | 40076 | 41076 | 42076 | 43076 |

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,214 | 0,244 | 0,278 | 0,320 | 0,366 | 0,420 | 0,476 |
| y | 0,360 | 0,330 | 0,402 | 0,428 | 0,455 | 0,490 | 0,530 |
| P | 44076 | 45076 | 46076 | 47076 | 48076 | 49076 | 50076 |

| | | | |
|-----------|-------|-------|-------|
| x | 0,595 | 0,660 | 0,690 |
| y | 0,580 | 0,675 | 0,695 |
| P | 51076 | 52076 | 52276 |

Ramsay und Young⁵, die für Äthanol nur einen Wert für 240° verzeichnen, wurde der Wert des Dampfdruckes für 250° extrapoliert.

Die Aktivitätskoeffizienten leiten sich wieder aus der bekannten Beziehung

$$f_i = \frac{p_i}{p_{0i} \cdot x_i} \quad \text{ab.} \quad (1)$$

Für den Temperaturbereich von 60—150° kann auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse nichts ausgesagt werden. Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen ist daher nur für die Bereiche von 25—60° einerseits und von 150—250° andererseits untersucht worden.

Tabelle 2

Reindrucke von Wasser und Äthanol für die untersuchten Temperaturen (nach Ramsay und Young, zitiert in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Hw. II, S. 1362ff.)

| H ₂ O | 60° | 150° | 200° | 250° |
|--------------------|-------|--------|-------|-------------------------|
| p_{01} | 153,6 | 3570,7 | 11661 | 29823 mm/Hg |
| | 2,97 | 69,05 | 225,5 | 576,9 lb/sq. inch abs. |
| Äthanol | | | | |
| p_{02} | 362,0 | 7326,0 | 22164 | 49450* mm/Hg |
| | 7,00 | 141,6 | 429,0 | 956,3* lb/sq. inch abs. |

Extrapoliert aus den Angaben von Ramsay und Young für 250°.

Für den Bereich von 25—60° ergibt sich für die Funktion $\Delta \bar{G}^E$ für sämtliche Konzentrationen x von 0—1 m ein Ansteigen. Im allgemeinen ist ein Ausdruck von der Form

$$(1 - x) \ln f_1 + x \ln f_2 \quad (2)$$

nicht temperaturabhängig, stellt also keine eindeutige Funktion von T dar. In Abb. 5 der zweiten Mitt.¹ findet sich die Größe $\Delta \bar{G}^E$ in Abhängigkeit von der Konzentration für die Temperaturen 50° und 25° C dargestellt.

Nach der thermodynamischen Beziehung⁶

$$\Delta \bar{H} = \left(\frac{\partial \frac{\Delta G^E}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{p, x} \quad (3)$$

⁶ G. Kortüm und H. Buchholz-Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, S. 19ff., Springer, Berlin.

ist jedoch der Ausdruck $\frac{\Delta G^E}{T}$ temperaturabhängig und läßt sich als Funktion von $1/T$ darstellen.

Für die einzelnen thermodynamischen Überschußfunktionen ergeben sich folgende Beziehungen:

Die in Gl. (3) links auftretende Größe $\Delta \bar{H}$ ist die integrale molare Mischungswärme. Sie hängt mit den differentiellen Mischungswärmen der Komponenten des binären Systems $\Delta \bar{H}_1$ und $\Delta \bar{H}_2$ in folgender Weise zusammen:

$$\Delta \bar{H} = (1 - x) \Delta \bar{H}_1 + x \Delta \bar{H}_2 \quad (4)$$

oder anders geschrieben:

$$\Delta \bar{H} = -R \cdot T^2 \cdot \left[(1 - x) \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right] \quad (5)$$

Aus $\Delta \bar{G}^E$ und $\Delta \bar{H}$ findet man schließlich durch einfache Kombination die Beziehung für $T \cdot \Delta \bar{S}^E$:

$$T \cdot \Delta \bar{S}^E = \Delta \bar{H} - \Delta \bar{G}^E \quad (6)$$

Zur Ermittlung von $\Delta \bar{H}$ ist also jeweils im betreffenden Temperaturbereich der Ausdruck $\Delta \bar{G}^E/T$ gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ aufzutragen. Durch Ermittlung des Funktionswertes an der Stelle $x = x_1$ — in unserem Fall ist diese Stelle der Kehrwert der absoluten Temperatur für 50° bzw. 200° C — sowie an zwei nahe benachbarten Stellen x_0 und x_2 ergeben sich für y drei verschiedene Werte y_0 , y_1 und y_2 , aus denen die Differenzquotienten

$$\frac{y_2 - y_1}{h} \quad \text{und} \quad \frac{y_1 - y_0}{h}$$

gebildet werden.

Die Summe dieser Differenzquotienten, durch 2 dividiert, ergibt mit sehr guter Annäherung den Wert des *Differentialquotienten* an der Stelle $y = y_1$

$$y'(1) \approx \frac{1}{2h} (y_2 - y_0) \quad (7)$$

$$(h = \Delta x)$$

Verwendet man zur Berechnung von $\Delta \bar{H}$ die differentiellen Mischungswärmen, so hat man im Sinne der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p,x} = - \frac{\Delta \bar{H}_i}{R \cdot T^2} \quad (8)$$

oder, für Zwecke der graphischen Differentiation handlicher geschrieben,

$$\Delta \bar{H}_i = -R \cdot T^2 \cdot 2,3 \cdot \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (8a)$$

$\log f_i$ gegen T aufzutragen und in der geschilderten Weise durch Differenzbildung den Wert des Differentialquotienten in (8a) zu ermitteln. Zweckmäßig ist es, gleich die mit $(1 - x)$ bzw. x multiplizierten Werte von $(\partial \log f_i / \partial T) P, x$ zu verwenden. Addition beider Werte und Multiplikation mit $-2,3 \cdot R \cdot T^2$ liefert unmittelbar im Sinne von Gl. (5) die integrale molare Mischungswärme.

In Tab. 3 findet man für die untersuchten Temperaturen die Werte der Aktivitätskoeffizienten nebst dekadischen Logarithmen in Abhängigkeit von der molaren Konzentration verzeichnet.

Aus diesen Werten wurden (Tab. 4) die Werte der freien molaren Zusatzenthalpie und die Werte der Funktion $\Delta \bar{G}^E/T$ errechnet. Abb. 2 bringt die Funktion $\Delta \bar{G}^E/T$ in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Verlauf der Kurven für den untersuchten Bereich von 25—60° spiegelt die Fehler der experimentellen Messungen deutlich wider, doch ist die Temperaturabhängigkeit gut zu erkennen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Lage der Kurvenmaxima.

Abb. 3 stellt dieselbe Funktion für den Temperaturbereich 150—250° dar. Hier fällt sofort auf, daß steigende Temperatur ein Sinken der Maximalwerte zur Folge hat. Die Werte des rechten Kurvenastes für 200 und für 250° überschneiden einander teilweise.

Die thermodynamische Zusatzfunktion $\Delta \bar{H}$ und die aus ihr abgeleitete Funktion $T \cdot \Delta \bar{S}^E$ werden nach Gl. (5) und (6) durch graphische Differentiation berechnet. Tab. 5 bringt für die Temperaturen 50° und 200° die Ergebnisse. Bei 50° handelt es sich um eine stark nach unten fallende Kurve mit einem spitzen Minimum bei -513 cal/mol. Bei steigender Äthanolkonzentration steigt die Kurve wieder sanft an, um bei einem Äthanolgehalt von 100 Mol% sich dem Wert 0 zu nähern. Die Tabelle gibt weiters die Zahlenwerte der Terme

$$x_i \frac{\partial \log f_i}{\partial T}$$

für die angeführten Konzentrationen an. Durch Multiplikation dieser Werte mit dem Ausdruck für $2,3 \cdot R T^2$ erhält man sofort die Werte der $x_i \cdot \Delta \bar{H}_i$. Durch Addition ergeben sich sodann die Werte von ΔH . Der Ausdruck $T \cdot \Delta \bar{S}^E$ zeigt sich im Schaubild ebenfalls als nach unten verlaufende Kurve, doch mit einem flacheren Minimum als beim Ausdruck $\Delta \bar{H}$.

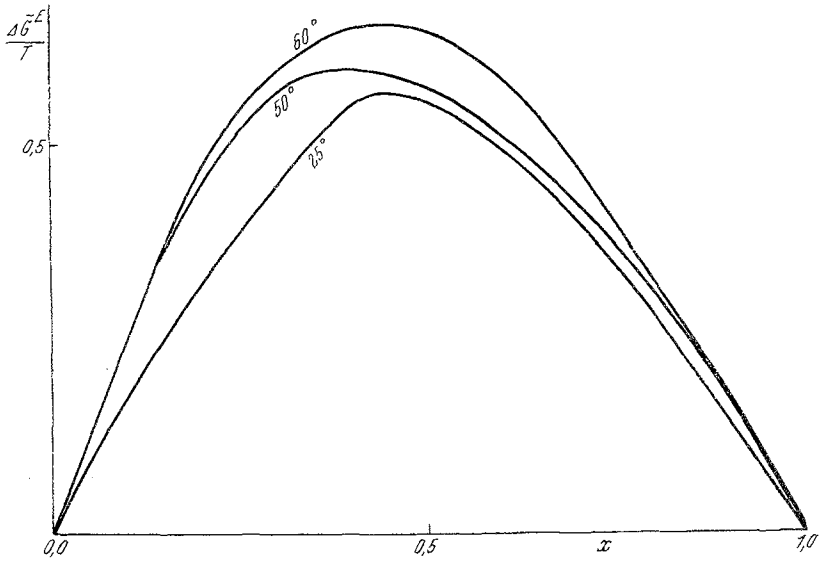


Abb. 2. Funktion $\Delta \bar{G}^E/T$ für den Bereich von 25—60°C in Abhängigkeit von der Konzentration

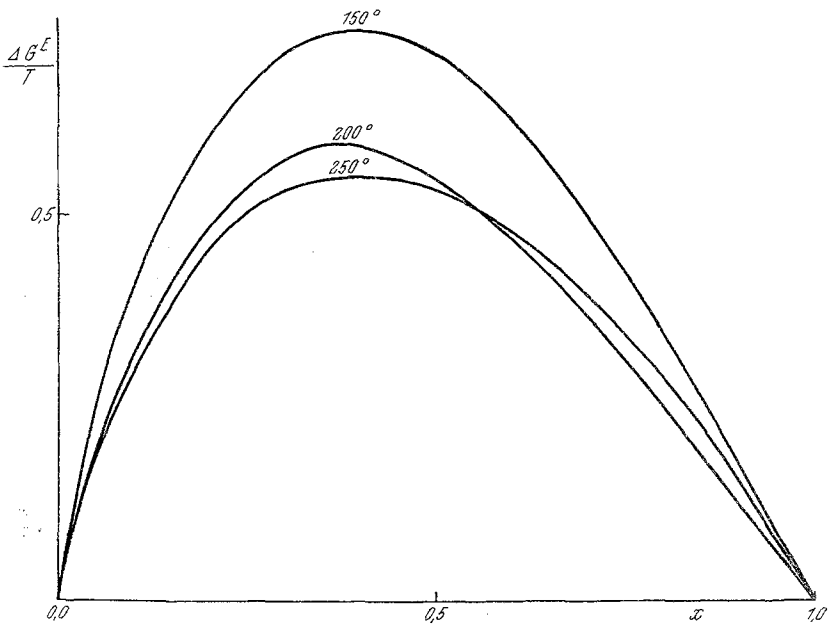


Abb. 3. Funktion $\Delta \bar{G}^E/T$ für den Bereich von 150—200°C in Abhängigkeit von der Konzentration

Tabelle 3

Aktivitätskoeffizienten und deren dekadische Logarithmen $\log f_i$ des binären Systems Äthanol—Wasser für die untersuchten Temperaturen

| 60° | x | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | f_1 | 1,10 | 1,11 | 1,21 | 1,35 | 1,50 | 1,54 | 1,76 | 2,18 | 2,40 |
| | f_2 | 3,10 | 2,30 | 1,76 | 1,44 | 1,28 | 1,19 | 1,10 | 1,02 | 1,00 |
| | $\log f_1$ | 0,041 | 0,045 | 0,082 | 0,131 | 0,176 | 0,187 | 0,246 | 0,338 | 0,380 |
| | $\log f_2$ | 0,491 | 0,361 | 0,244 | 0,158 | 0,107 | 0,076 | 0,041 | 0,008 | 0,000 |
| 150° | | | | | | | | | | |
| | f_1 | 1,117 | 1,212 | 1,375 | 1,509 | 1,665 | 1,770 | 1,858 | 2,053 | 2,062 |
| | f_2 | 3,04 | 2,03 | 1,579 | 1,360 | 1,230 | 1,150 | 1,087 | 1,031 | 1,018 |
| | $\log f_1$ | 0,048 | 0,084 | 0,138 | 0,179 | 0,221 | 0,248 | 0,269 | 0,313 | 0,314 |
| | $\log f_2$ | 0,483 | 0,307 | 0,198 | 0,134 | 0,090 | 0,061 | 0,036 | 0,013 | 0,008 |
| 200° | | | | | | | | | | |
| | f_1 | 1,085 | 1,200 | 1,317 | 1,429 | 1,525 | 1,642 | 1,702 | 1,821 | 1,908 |
| | f_2 | 2,428 | 1,688 | 1,388 | 1,221 | 1,138 | 1,069 | 1,040 | 1,011 | 1,004 |
| | $\log f_1$ | 0,035 | 0,079 | 0,119 | 0,155 | 0,183 | 0,215 | 0,231 | 0,260 | 0,281 |
| | $\log f_2$ | 0,385 | 0,227 | 0,142 | 0,087 | 0,056 | 0,029 | 0,017 | 0,005 | 0,002 |
| 250° | | | | | | | | | | |
| | f_1 | 1,096 | 1,204 | 1,361 | 1,435 | 1,550 | 1,690 | 1,750 | 1,74 | 1,72 |
| | f_2 | 1,986 | 1,500 | 1,285 | 1,158 | 1,120 | 1,052 | 1,053 | 1,050 | 1,032 |
| | $\log f_1$ | 0,039 | 0,081 | 0,119 | 0,157 | 0,190 | 0,228 | 0,243 | 0,240 | 0,236 |
| | $\log f_2$ | 0,298 | 0,176 | 0,109 | 0,064 | 0,049 | 0,022 | 0,022 | 0,021 | 0,013 |

Tabelle 4

Zahlenwerte der freien molaren Zusatzenthalpie $\Delta \bar{G}E$ im System Wasser (1)—Äthanol (2) sowie der Funktion $\Delta \bar{G}E/T$ in Abhängigkeit von der molaren Äthanolkonzentration für die untersuchten Temperaturbereiche 25—60° und 150—200°

| | $\Delta \bar{G}E$ | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| x | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | |
| 25° | 57,16 | 93,69 | 133,3 | 164,1 | 165,3 | 143,7 | 119,5 | 84,5 | 39,5 | |
| 50° | 81,18 | 144,2 | 182,0 | 192,0 | 184,0 | 168,0 | 136,0 | 98,0 | 70,0 | |
| 60° | 80,6 | 164,3 | 197,7 | 215,9 | 214,5 | 184,0 | 156,7 | 103,4 | 57,8 | |
| 150° | 175,8 | 247,2 | 299,5 | 310,5 | 299,5 | 262,7 | 204,8 | 144,9 | 73,4 | |
| 200° | 149,1 | 255,0 | 270,1 | 276,6 | 257,2 | 222,6 | 175,0 | 112,4 | 60,5 | |
| 250° | 157,7 | 238,9 | 277,1 | 284,3 | 286,7 | 248,5 | 210,2 | 152,9 | 86,0 | |
| | $\frac{\Delta \bar{G}E}{T}$ | | | | | | | | | |
| 25° | 0,192 | 0,314 | 0,448 | 0,551 | 0,554 | 0,481 | 0,401 | 0,283 | 0,132 | |
| 50° | 0,252 | 0,446 | 0,566 | 0,594 | 0,570 | 0,520 | 0,421 | 0,303 | 0,216 | |
| 60° | 0,242 | 0,495 | 0,595 | 0,649 | 0,644 | 0,554 | 0,471 | 0,311 | 0,173 | |
| 150° | 0,414 | 0,593 | 0,706 | 0,734 | 0,706 | 0,620 | 0,584 | 0,342 | 0,171 | |
| 200° | 0,316 | 0,540 | 0,571 | 0,586 | 0,544 | 0,470 | 0,370 | 0,237 | 0,129 | |
| 250° | 0,301 | 0,457 | 0,529 | 0,544 | 0,548 | 0,475 | 0,402 | 0,292 | 0,165 | |

Tabelle 5

Zahlenwerte für x_i ($\partial \log f_i / \partial T$), ΔH_i und ΔH sowie für $T \Delta \bar{S}^E$ im System Wasser—Äthanol, ber. für die Temperaturen 50 und 200°

| x | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|---|-------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|---------|
| 50° | | | | | | | | | |
| $10^4 \cdot x_1 \frac{\partial \log f_1}{\partial T} \dots$ | 8,8 | 10,2 | 10,1 | 8,2 | 6,0 | 3,9 | 2,5 | 1,5 | 0,74 |
| $10^4 \cdot x_2 \frac{\partial \log f_2}{\partial T} \dots$ | 2,1 | - 0,056 | 1,6 | 1,8 | - 1,5 | - 0,685 | - 0,32 | - 0,11 | - 0,032 |
| $x_1 \Delta \bar{H} \dots \dots \dots$ | 414 | - 478,5 | - 473 | - 381 | - 280 | - 180 | - 117 | - 70 | - 34,5 |
| $x_2 \Delta \bar{H} \dots \dots \dots$ | 99,7 | + 2,6 | + 73 | + 86 | + 70 | + 32 | + 14,5 | + 5,4 | + 1,5 |
| $\Delta \bar{H} \dots \dots \dots$ | 513,7 | - 475,8 | - 400 | - 295 | - 210 | - 148 | - 102,5 | - 65,0 | - 33,0 |
| $T \Delta \bar{S}^E \dots \dots \dots$ | 595 | - 620 | - 582 | - 486 | - 394 | - 316 | - 238 | - 163 | - 103 |
| 200° | | | | | | | | | |
| $10^4 \cdot x_1 \frac{\partial \log f_1}{\partial T} \dots$ | 0,6 | ± 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,01 | - 0,01 | 0,02 | 0,007 | 0,004 |
| $10^4 \cdot x_2 \frac{\partial \log f_2}{\partial T} \dots$ | 1,6 | - 0,6 | - 0,25 | - 0,24 | - 0,17 | - 0,2 | - 0,15 | - 0,09 | - 0,034 |
| $x_1 \Delta \bar{H}_1 \dots \dots \dots$ | 61,5 | 0,00 | 10,2 | 10,2 | 2,0 | 1,0 | 2,0 | 0,7 | 0,4 |
| $x_2 \Delta \bar{H}_2 \dots \dots \dots$ | 163,5 | 61,5 | 25,8 | 24,8 | 17,0 | 20,0 | 13,0 | 9,3 | 3,6 |
| $T \Delta \bar{S}^E \dots \dots \dots$ | + 76 | - 194 | - 234 | - 242 | - 238 | - 202 | - 158 | - 102 | - 57 |

Vergleicht man die vorliegende Kurve für 50° mit der für 25° , die in *Kortüm*⁶ auf S. 128 abgebildet ist, so fällt vor allem auf, daß das Minimum von $\Delta\bar{H}$ bei 50° um ungefähr 300 cal/mol tiefer liegt und außer-

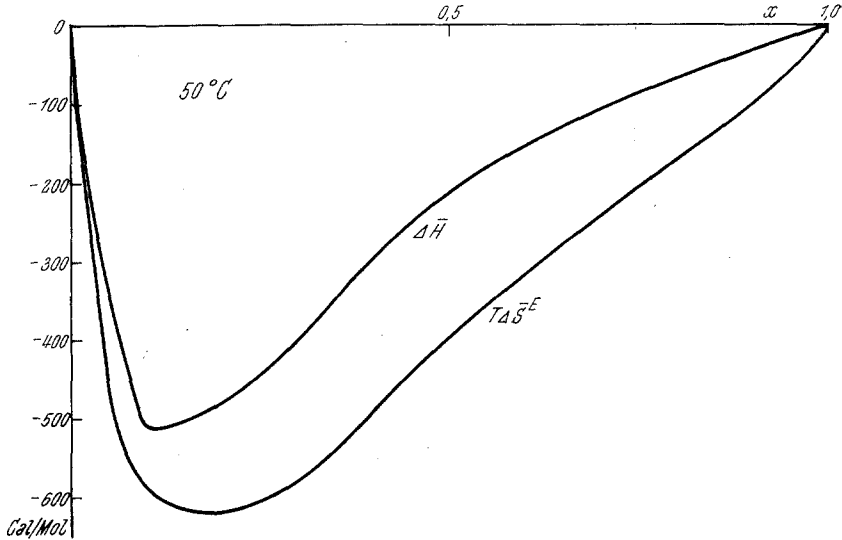


Abb. 4. Thermodynamische Überschußfunktionen $\Delta\bar{H}$ und $T\Delta\bar{S}^E$ für das System Wasser/Äthanol bei 50°C

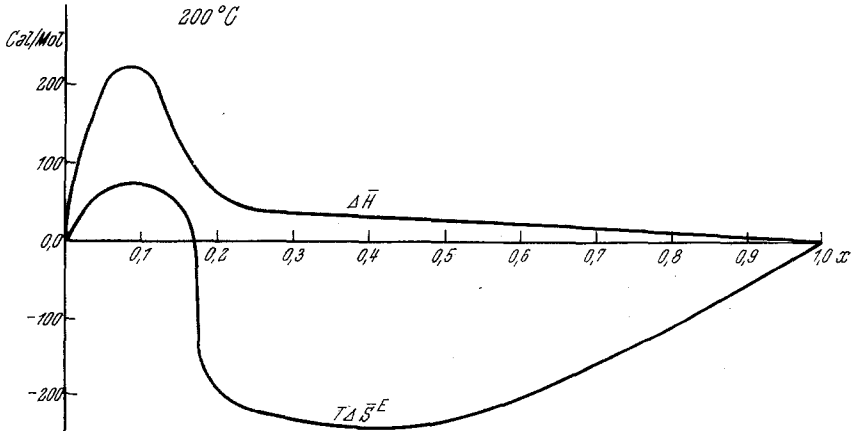


Abb. 5. Thermodynamische Überschußfunktionen $\Delta\bar{H}$ und $T\Delta\bar{S}^E$ für das System Äthanol/Wasser bei 200°C

dem nach links verschoben ist. Doch ist der Verlauf der Funktion $\Delta\bar{G}^E$ noch immer wesentlich symmetrischer als der Verlauf der beiden anderen Funktionen $\Delta\bar{H}$ und $T\Delta\bar{S}^E$ (Abb. 4).

Ein völlig anderes Bild bietet die Funktion $\Delta\bar{H}$ für 200° . Hier sind die Mischungswärmen stets positiv, weisen ein Maximum für $x = 0,1$ auf und verlaufen mit steigender Konzentration in der Nähe der x -Achse. Die Funktion $T \cdot \Delta\bar{S}^E$ verläuft unter Vorzeichenwechsel und tritt bei $x = 0,17$ ins negative Gebiet über (Abb. 5).

Eine Nachprüfung der Werte für $\log f_2 - \log f_1$ nach dem Ansatz von *Redlich* und *Kister* (s. 2. Mitt.¹) ergibt, daß die abgeleiteten Werte der Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch konsistent sind. Auch hier findet man mit zwei Parametern B und C das Auslangen.

Zur weiteren Untersuchung der bei der Mikroanalyse nach *Fischer*⁴ vorliegenden Verhältnisse sind Dampfdruckmessungen an den beiden anderen binären Systemen, die das ternäre System mit aufbauen, erforderlich. Hierüber wird in den nächsten Mitteilungen berichtet werden.