

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 9. Mitt.¹:

Ein transformierter dreiparametrischer *Margules*-Ansatz
für binäre thermodynamische Systeme*

Von

F. Gölles und A. Höpfner

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz
und aus dem
Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. September 1967)

In der 8. Mitt. dieser Reihe¹ wurde gezeigt, daß bei der Auswertung experimenteller Dampfdruckdaten der *Redlich—Kister*-Ansatz dem älteren *Margules*-Ansatz mit zwei Parametern überlegen ist. Nun soll dargelegt werden, daß der *Margules*-Ansatz in der von *Musil* und *Breitenhuber*² vorgeschlagenen und jetzt auf drei Parameter erweiterten Form bei Verwendung einer modernen elektronischen Rechenanlage ebenfalls in der Lage ist, auch stärker asymmetrische Systeme richtig wiederzugeben, und die Totaldrucke exakt und mit sehr kleinen Fehlern, die durchwegs in der Größenordnung der Versuchsfehler liegen, in die Partialdrucke zu zerlegen.

Zur Untersuchung wurden die von *Wolff* und *Höpfner*³ gemessenen Systeme deuterierter Amine mit *n*-Hexan und *n*-Butan heran-

* *Hans Lieb* in dankbarem Gedenken zur Vollendung des 80. Lebensjahres gewidmet.

¹ 1.—6. Mitt.: *F. Gölles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 191, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964); **96**, 1366 (1965); 7. und 8. Mitt.: *F. Gölles* und *A. Höpfner*, Mh. Chem. **97**, 368, 911 (1966).

² *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allgem. Wärmetechn. **5**, 103 (1954).

³ *H. Wolff* und *A. Höpfner*, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **69**, 710 (1965).

gezogen. Die von *Zawidzki*⁴ gemessenen Systeme Aceton/CHCl₃ und Aceton/CS₂ wurden ebenfalls kritisch betrachtet und die Überlegenheit der dreiparametrischen gegenüber der zweiparametrischen Rechnung dargetan. Partialdrucke, Aktivitätskoeffizienten, die molare Zusatzenthalpie G^E sowie die Funktion $G^E/x_1 \cdot x_2$ werden in einem Programm errechnet.*

Der herangezogene Apparat der Ausgleichsrechnung läßt eine sachgemäße Beurteilung des verwendeten Rechenverfahrens zu. Die Programmierung erfolgte in der Programmiersprache FORTRAN, gerechnet wurde mit der UNIVAC-490-Computeranlage des Grazer Rechenzentrums.

In the last publication it was shown that in evaluating experimental vapor pressure data the *Redlich—Kister* statement proves superior to the older *Margules* statement. *Musil* and *Breitenhuber* suggested this older statement and we extended it to three parameters. Now it will be shown that this extension, when a modern electronic computer is employed, is able to represent more asymmetrical non-ideal systems correctly and to break down the total pressures exactly and with minimal errors in the partial pressures. The errors are throughout in the order of magnitude of the experimental errors.

The systems Acetone/CS₂, Acetone/CHCl₃ as well as the systems measured by *Wolff* and *Höpfner* (deuterated amines with *n*-hexane and *n*-butane) were subjected to this investigation. Partial pressures, activity coefficients, the excess enthalpy G^E and the function $G^E/x_1 \cdot x_2$ are calculated with one programme.

The apparatus used for the fitting permits a relevant judgement of the calculating method employed. The programme is written in FORTRAN on the UNIVAC-490-computer of the Graz Computer Centre.

In der 8. Mitt. dieser Reihe¹ wurde dargelegt, daß bei der Darstellung der Aktivitätskoeffizienten binärer Mischungen nach dem *Margules*-Ansatz, gemäß

$$\ln f_1 = \sum_{v=2}^{\infty} a_v \cdot x_{2,v} \quad \text{und} \quad \ln f_2 = \sum_{v=2}^{\infty} b_v \cdot x_{1,v} \quad (1)$$

und bei Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Koeffizienten a_v und b_v unverhältnismäßig große Werte annehmen können. Die Umordnung nach *Redlich—Kister*⁵ (*RK*-Ansatz) ermöglichte es, diese Schwierigkeiten zu vermeiden. Einen gänzlich anderen Weg hat *Musil*⁶ eingeschlagen, um die thermodynamischen Funktionen in einer Potenzreihe zu entwickeln. Sein Ansatz — im folgenden kurz *MB*-Ansatz genannt — führt die Aktivitäten der Bestandteile von Zweistoffsystemen

* *Interessenten* steht das Programm auf Anfrage zur Verfügung.

⁴ *J. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

⁵ *O. Redlich* und *A. T. Kister*, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

⁶ *A. Musil*, Acta Physica Austr. **3**, 111 (1949).

bei konstanter Temperatur auf die Grenzwerte f_{01} und f_{02} des *Henry*-schen Gesetzes für den jeweils verdünnt gelösten Bestandteil zurück. Der Autor hat für viele Systeme — insbesondere für die „klassischen“ Systeme von *Zawidski* (l. c.; Aceton mit CS_2 bzw. CHCl_3) — die Verwendbarkeit eines nur zweiparametrischen Ansatzes unter Errechnung der höchstens zweiten Näherung eindrucksvoll demonstriert, wobei er kein anderes Hilfsmittel als einen Rechenschieber verwendete.

So besehen erscheint es klar, daß vor der Einsatzmöglichkeit moderner elektronischer Rechenanlagen die jeweiligen Autoren bestrebt waren, mit möglichst wenig Hilfsmitteln größtmögliche Genauigkeit zu erzielen.

Es soll nun untersucht werden, ob der Ansatz *MB* bei Erweiterung seiner Parameterzahl auf drei nicht mindestens ebenso leistungsfähig ist wie der Ansatz von *Redlich—Kister* und ob nicht im Hinblick auf die speziellen Eigenschaften der UNIVAC-490-Anlage seine Anwendung gewisse Vorteile bietet.

Nach Durchrechnung dreier Systeme, deren experimentelle Daten von *Wolff* und *Höpfner*³ gemessen worden sind, und nach erstmaliger dreiparametrischer Durchrechnung der beiden obgenannten *Zawidski*-Systeme (l. c.) kann man die Frage bejahen.

Musil und *Breitenhuber*, denen, wie gesagt, keine elektronische Rechenanlage zur Verfügung stand, zeichneten zunächst die Totaldruckkurven und interpolierten die „glatten“ Funktionswerte bei $x = 0,1, 0,2$ usw. Hiedurch war aber von den unmittelbar gemessenen Werten abgegangen worden und man kann — streng genommen — nicht mehr vom „Ausgleich vermittelnder Beobachtungen“ sprechen. Die Frage „zwei- oder dreiparametrische Rechnung“ läßt sich so nicht eindeutig beantworten⁷. Zur Kennzeichnung von Dampfdruckisothermen sollten mindestens 20 Meßpunkte vorliegen, damit diesen Meßpunkten bei der Auswertung kein allzu großes statistisches Gewicht beigelegt wird.

Der Ansatz *MB* verwendet zur Bestimmung seiner Konstanten die natürlichen Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten. Es galt daher, zuerst eine Bestimmungsmethode für diese Größen zu finden. Der von *Musil* und *Breitenhuber* verwendete Differenzenspiegel wurde durch ein Verfahren zur Ableitung von Polynomen ersetzt. Dieses Verfahren hat das Vorhandensein äquidistanter Funktionswerte nicht zur Voraussetzung.

Die Wertepaare $P_i = f(x_2)$ lassen sich in den Randgebieten also von etwa $x_2 = 0,0$ bis $0,3$ und $0,7$ bis $1,0$ durch Parabeln höherer Ordnung annähern. Eine solche Parabel ist von der Form

$$P_j = P_0 + a_1 \cdot x_{i,j} + a_2 \cdot x_{i,j}^2 + \cdots + a_n \cdot x_{i,j}^n \quad (2)$$

($i = 1, 2$; $j = 1, n$)

⁷ A. *Musil* und L. *Breitenhuber*, Z. Elektrochem. **56**, 995 (1952).

Gesucht sind die Werte der Konstanten a_k ($k = 1, n$), wobei die $x_{i,j}$ durch das Experiment vorgegeben sind.

Bildet man aus obiger Gleichung für die P_j die Ableitung an der Stelle $x_2 = 0$, so wird

$$P'_{(0)} = a_1 \quad (2a)$$

Die gesuchte Konstante a_1 ist die erste der drei Unbekannten des Gleichungssystems

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_1^2 & x_1^3 \\ x_2 & x_2^2 & x_2^3 \\ x_3 & x_3^2 & x_3^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1 - P_0 \\ P_2 - P_0 \\ P_3 - P_0 \end{pmatrix}, \quad (2b)$$

wenn wir uns auf eine Parabel dritter Ordnung, die für den geforderten Zweck stets ausreicht, beschränken. Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt für die zweite Grenze des Konzentrationsbereiches. Die Auflösung des Gleichungssystems (2 b) erfolgt im Computer mit Hilfe des normalen *Gauss*schen Algorithmus, wobei nur die Unbekannte a_1 interessiert.

Nun werden die Parameter der ersten Näherung festgelegt.

$$Y1 = \ln \frac{P(n) + P'(n)}{P(1)} \quad \text{und} \quad Y2 = \ln \frac{P(1) + P'(1)}{P(n)} \quad (3)$$

Der Asymmetrie des Systems wird durch Einführung des Parameters $Y3$ Rechnung getragen:

$$Y3 = Y1 - Y2 \quad (4)$$

Für Systeme mit Dampfdruckminimum sowie für Systeme, bei denen die Grenzsteigung an der einen Grenze nahezu 90° beträgt [$P'_{(0)} = \infty$] lassen sich $Y1$ und $Y2$ nicht nach (3) bestimmen. Das Gleiche gilt, wenn $P'_{(0)}$ an einer oder an beiden Grenzen negativ und $> P(n)$ bzw. $> P(1)$ wird.

In solchen Fällen erfolgt die Konstantenbestimmung aus dem azeotropen Punkt, für welchen gilt⁸:

$$f_2(az) = \frac{P(az)}{p_{02}} \quad \text{und} \quad f_1(az) = \frac{P(az)}{p_{01}} \quad (5)$$

Die Aktivitätskoeffizienten schreiben sich unter Transformation der Molenbrüche:

$$\begin{aligned} \ln f_2 &= Y1 \cdot A1 + Y2 \cdot A2 + Y3 \cdot A3 + \text{Realgaskorrektur} \\ \ln f_1 &= Y1 \cdot B1 + Y2 \cdot B2 + Y3 \cdot B3 + \text{Realgaskorrektur.} \end{aligned} \quad (6)$$

⁸ F. Huditz, Z. Elektrochem. 56, 155 (1952).

Die A und B sind Interpolationsfunktionen und lauten, ausführlich angeschrieben ($j = 1, n \dots$ Zahl der Meßpunkte)

$$\begin{aligned} A1(j) &= 2 = x_1^2(j) \cdot x_2(j) & B1(j) &= x_2^2(j) \cdot [1 - 2 \cdot x_1(j)] \\ A2(j) &= x_1^2(j) \cdot [1 - 2 \cdot x_2(j)] & B2(j) &= 2 \cdot x_2^2(j) \cdot x_1(j) \\ A3(j) &= x_1^2(j) \cdot x_2(j) \cdot [3 \cdot x_2(j) - 2] & B3(j) &= x_2^2(j) \cdot x_1(j) \cdot [1 - 3 \cdot x_2(j)] \end{aligned} \quad (7)$$

Die Realgaskorrekturen wurden unter Zuhilfenahme des zweiten Virialkoeffizienten nach der vereinfachten Gleichung von *Scatchard* und *Raymond*⁹

$$\text{Realgaskorrektur} = \frac{(V_i - B_{ii}) \cdot (P - p_{oi})}{R \cdot T} \quad (8)$$

$V_i \dots$ Molvolumina, $B_{ii} \dots$ 2. Virialkoeffizient der reinen Gase,
 $p \dots$ Reindampfdrucke, $P \dots$ Totaldruck)

errechnet. Falls die B_{ii} nicht aus Literaturwerten zur Verfügung standen, wurden sie, wie im Falle der Systeme mit Aceton, aus den kritischen Daten mit Hilfe der *Redlichschen* Gleichung¹⁰ bestimmt.

In erster Näherung ergeben sich so der Totaldruck und die Partialdrucke. Es gilt

$$\begin{aligned} P &= p_{02} \cdot x_2 \cdot \exp(\ln f_2) + p_{01} \cdot x_1 \cdot \exp(\ln f_1) \\ x_1 &= 1 - x_2, \quad l = P(\text{ber}) - P(\text{exp}) \end{aligned} \quad (9)$$

Da die erste Näherung nicht ausreicht, wurden an den Parametern Korrekturen so angebracht, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen in den Totaldrucken zum Minimum wird. Diese Forderung führt bei Entwicklung nach den Verbesserungen ξ , η und ζ zu linearen Gleichungen für diese.

Die Ableitungen des Totaldruckes nach den Parametern $Y(i)$ ($i = 1, 3$) ergeben

$$\alpha_i = \frac{\partial P}{\partial Y(i)} \quad (10)$$

wobei für die α_i nachstehende Ausdrücke gefunden werden

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= p_2 \cdot A1 + p_1 \cdot B1 \\ \alpha_2 &= p_2 \cdot A2 + p_1 \cdot B2 \\ \alpha_3 &= p_3 \cdot A3 + p_1 \cdot B3. \end{aligned} \quad (10a)$$

⁹ G. Scatchard und C. L. Raymond, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1278 (1938).

¹⁰ O. Redlich und J. N. S. Kwong, Chem. Rev. **44**, 233 (1949).

Tabelle 1. System *n*-Hexan/deuter. Methylamin, gemessen von *Wolff* und *Höpflner* (l. c.), zwei- und dreiparametrische Rechnung nach dem modifizierten *MB*-Ansatz. Die Realgaskorrekturen sind berücksichtigt, die dreiparametrische Rechnung wurde außerdem auch ohne Realgaskorrektur durchgeführt (diese Werte finden sich in der jeweils ersten Zeile). Die Grenzaktivitätskoeffizienten werden mit den mit dem dreiparametrischen *Redlich-Kister*-Ansatz erhaltenen Werten (*RK*) verglichen. 5 Isothermen

mit jeweils 29 Meßpunkten

	+ 20°		0°		-20°		-40°		-55°	
	2-par.	3-par.								
<i>Y</i> ₁	—	1,8892	—	2,1443	—	2,4383	—	2,7783	—	3,1451
<i>Y</i> ₂	1,6743	1,8282	1,9172	1,8359	2,0994	2,4380	2,2278	2,7776	2,3061	3,1449
<i>Y</i> ₃	—	1,3329	—	1,7265	—	2,0991	—	2,5310	—	2,9053
	1,2465	1,3585	1,5647	1,7008	2,2922	2,0979	2,2922	2,5268	2,5988	2,9038
	—	0,5564	—	0,7429	—	1,0617	—	1,6133	—	2,3286
	—	0,5458	—	0,7297	—	1,0606	—	1,6074	—	2,3256
[<i>vp</i>]	—	1620	—	446,8	—	51,9	—	4,242	—	3,809
	11 650	2058	4927	535,4	1814	52,6	521	4,422	173	3,776
<i>m</i> ₀	—	7,893	—	4,145	—	1,413	—	0,404	—	0,383
	20,8	8,896	13,5	4,538	8,2	1,423	4,4	0,412	2,5	0,381
<i>m</i> _ξ	—	0,014	—	0,016	—	0,013	—	0,011	—	0,026
	0,019	0,016	0,025	0,017	0,035	0,018	0,056	0,011	0,085	0,026
<i>m</i> _η	—	0,011	—	0,011	—	0,008	—	0,005	—	0,012
	0,019	0,013	0,023	0,012	0,029	0,008	0,039	0,005	0,053	0,011
<i>m</i> _ζ	—	0,044	—	0,046	—	0,035	—	0,028	—	0,066
	—	0,049	—	0,050	—	0,035	—	0,029	—	0,066
lim ln <i>f</i> ₂	—	1,4042	—	1,7265	—	2,0396	—	2,5310	—	2,9053
<i>x</i> ₂ → 0	1,3084	1,4205	1,6001	1,7363	1,9229	2,0997	2,2995	2,5341	2,6021	2,9071
	<i>RK</i> :	1,5119	<i>RK</i> :	1,7884	<i>RK</i> :	2,1128	<i>RK</i> :	2,5423	<i>RK</i> :	2,9232
lim ln <i>f</i> ₁	—	1,8504	—	2,1443	—	2,4326	—	2,7556	—	3,1354
<i>x</i> ₁ → 0	1,4779	1,6319	1,8069	2,0256	2,0940	2,4382	2,2059	2,7782	2,2964	3,1451
	<i>RK</i> :	1,6756	<i>RK</i> :	2,0446	<i>RK</i> :	2,4376	<i>RK</i> :	2,7570	<i>RK</i> :	3,1924

Wir schreiben statt α_1 , α_2 und α_3 zur Vereinfachung a , b und c und erhalten so das nachstehende Schema¹¹, das zur gleichzeitigen Auflösung von Normal- und Gewichtsgleichungen benötigt wird.

ξ	η	ζ	$-l$	Q_ξ	Q_η	Q_ζ	
[aa]	[ab]	[ac]	-[al]	-1	0	0	
	[bb]	[bc]	-[bl]	0	-1	0	(11)
		[cc]	-[cl]	0	0	-1	
			-[ll]	0	0	0	

Tabelle 2. Konstanten zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (5)

$t, ^\circ\text{C}$	Y1	Y2	Y3
a) <i>n</i> -Butan/deuter. Äthylamin			
+ 20	1,1247	1,3602	0,2556
0	1,2865	1,5594	0,4238
- 20	1,4662	1,7959	0,5982
- 40	1,6637	2,0902	0,8586
- 55	1,8009	2,2870	1,0219
b) <i>n</i> -Hexan/deuter. Äthylamin			
+ 20	1,2841	1,1217	0,2927
0	1,4665	1,3694	0,3699
- 20	1,6884	1,6770	0,5949
- 40	1,8449	1,9957	0,7693

Werte der *Margules*schen Interpolationsfunktionen $A(x)$ und $B(x)$ für glatte Werte von x_2 .

x_2	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
0,0	0	1	0	0	0	0
0,1	0,162	0,648	- 0,1377	- 0,008	0,018	0,0063
0,2	0,256	0,384	- 0,1792	- 0,024	0,064	0,0128
0,3	0,294	0,196	- 0,1617	- 0,036	0,126	0,0063
0,4	0,288	0,072	- 0,1152	- 0,032	0,192	- 0,0192
0,5	0,250	0,000	- 0,0625	- 0,000	0,250	- 0,0625
0,6	0,192	- 0,032	- 0,0192	+ 0,072	0,288	- 0,1152
0,7	0,126	- 0,036	0,0063	0,196	0,294	- 0,1617
0,8	0,064	- 0,024	0,0128	0,384	0,256	- 0,1792
0,9	0,018	- 0,008	0,0063	0,648	0,162	- 0,1377
1,0	0	0	0	1	0	0

¹¹ O. v. Gruber, Z. Verm.-wesen 1925, 133.

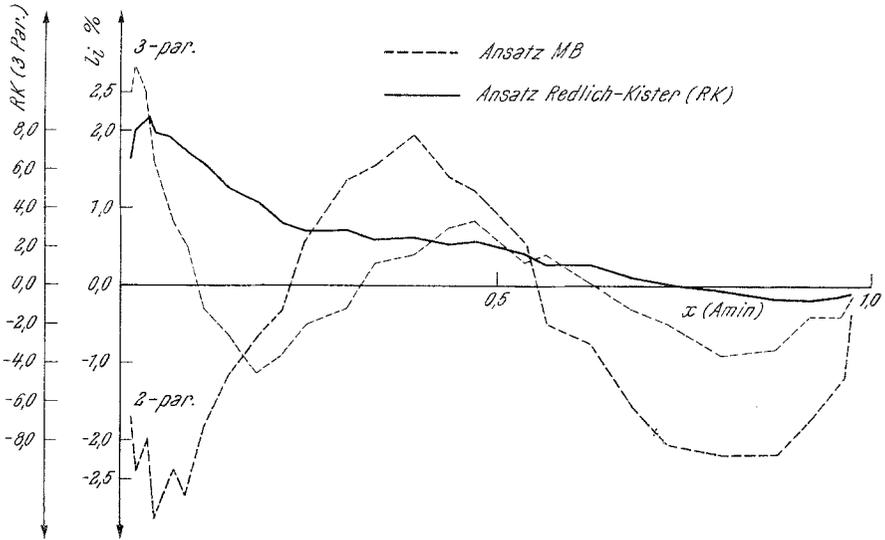


Abb. 1. Fehlerverteilung in Prozenten l_i beim System *n*-Hexan/deuter. Methylamin, Rechnung nach Redlich—Kister (3-par.) und nach Musil—Breitenhuber (2-parametrig), Versuchstemp. + 20° C

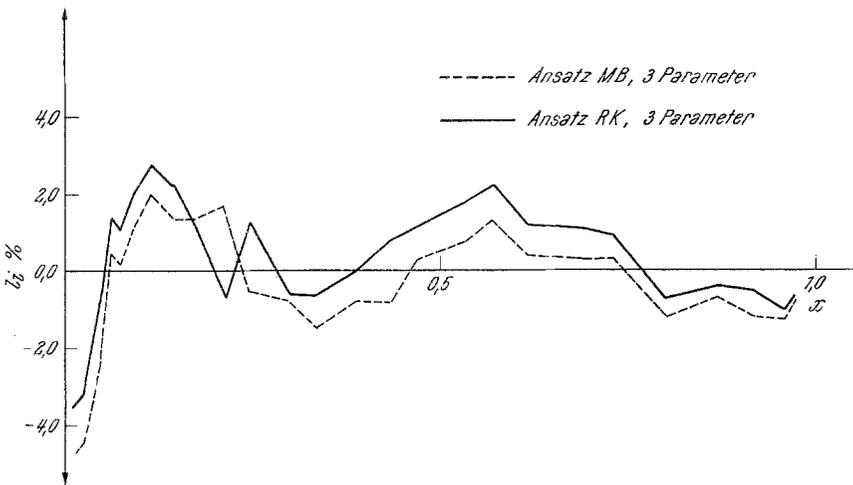


Abb. 2. Fehlerverteilung desselben Systems wie in Abb. 1, Versuchstemp. — 55° C

Tabelle 3. Näherungen und Fehler der durchgeführten Annäherung bei dreiparametrischer Rechnung nach dem Ansatz MB im sehr verd. Bereich für einige der untersuchten Temperaturen. $l_i = P(\text{ber}) - P(\text{exp})$

a) System <i>n</i> -Hexan/deuter. Äthylamin									
$t, ^\circ\text{C}$	x_2	$P(\text{exp})$	$P(\text{ber})$	l_i	$t^\circ\text{C}$	x_2	$P(\text{exp})$	$P(\text{ber})$	l_i
-40	0,0176	8,0	7,915	-0,085	-20	0,0176	25,0	25,247	0,247
	0,0329	11,0	10,800	-0,200		0,0329	33,0	33,229	0,229
	0,0451	12,9	12,783	-0,117		0,0451	38,9	38,913	0,013
0	0,0891	18,2	18,025	-0,175	+20	0,0891	55,1	55,024	-0,076
	0,0176	67,9	68,510	0,610		0,0176	162,4	163,553	1,153
	0,0329	85,5	86,134	0,634		0,0329	196,0	197,453	1,453
	0,0451	98,6	99,095	0,495		0,0451	221,4	222,883	1,483
	0,0891	138,3	138,081	-0,219		0,0891	301,9	302,333	0,433
	b) System <i>n</i> -Butan/deuter. Äthylamin								
-55	0,0102	52,9	52,632	-0,268	-40	0,0102	126,5	126,415	-0,085
	0,0242	53,6	53,187	-0,413		0,0242	128,4	127,948	-0,542
	0,0463	53,7	53,757	+0,037		0,0463	130,1	129,632	-0,468
-20	0,0646	54,1	54,023	-0,077	0	0,0646	131,2	130,519	-0,681
	0,0102	341,7	342,218	0,518		0,0102	780,0	780,817	0,817
	0,0242	346,0	346,420	0,420		0,0242	788,8	790,308	1,508
+20	0,0463	351,0	351,377	0,377		0,0463	800,5	802,038	1,538
	0,0646	354,9	354,248	-0,652		0,0646	808,0	809,341	1,341
	0,0102	1566,5	1568,416	1,916					
	0,0242	1583,5	1586,227	2,728					
	0,0463	1606,0	1609,808	3,208					
	0,0646	1621,4	1625,257	3,857					

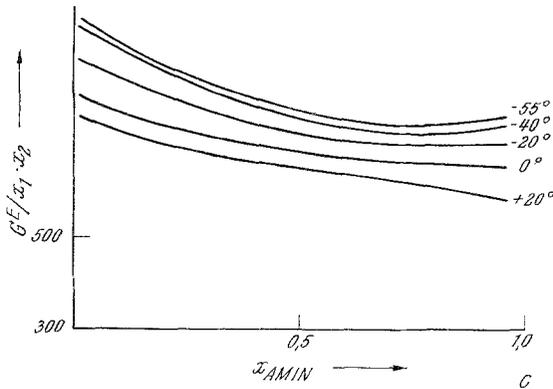
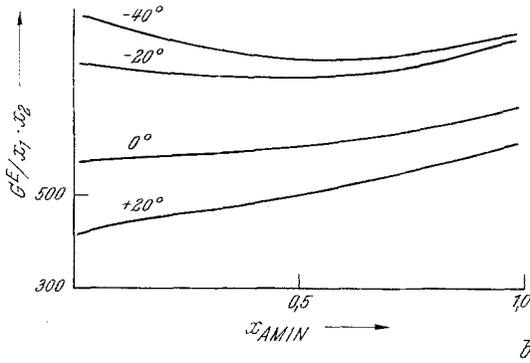
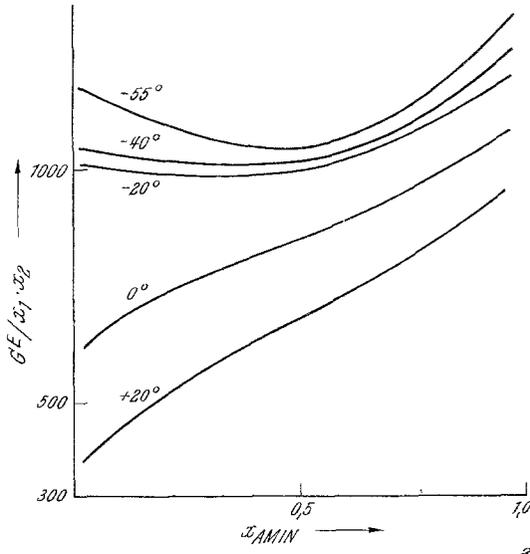


Abb. 3. Funktion $G^E/x_1 \cdot x_2$ für die drei untersuchten Systeme mit deuter. Aminen a) Methylamin/n-Hexan, b) Äthylamin/n-Butan und c) Äthylamin/n-Hexan

Tabelle 4. Werte der 6. Näherung für die Systeme Aceton/CS₂ und Aceton/CHCl₃; Bezeichnungen wie in Tab. 1, Versuchstemp. 35,17°. (a) Aceton/CS₂, (b) Aceton/CHCl₃; jeweils 2. Zeile: Werte ber. aus 11 Daten

	(a)		(b)	
	2-par.	3-par.	2-par.	3-par.
Y1	1,3372	2,0633	— 0,7467	— 1,0209
	1,3310	2,0496	— 0,7342	— 0,9927
Y2	1,9265	1,4916	— 1,1048	— 0,6941
	1,9406	1,4467	— 1,0825	— 0,6618
Y3	—	0,6347	—	+ 0,3121
	—	0,4794	—	+ 0,4003
vv	952	15,75	23,55	7,61
	106	5,39	11,75	2,45
m ₀	5,21	0,681	0,871	0,504
	3,44	0,821	1,142	0,554
m _ξ	0,015	0,0035	0,011	0,013
	0,020	0,0100	0,022	0,019
m _η	0,018	0,0041	0,007	0,008
	0,023	0,0109	0,018	0,016
m _ζ	—	0,0139	—	0,039
	—	0,0392	—	0,072
lim ln f ₂	1,34317	1,49752	— 0,74883	— 0,69625
x ₂ → 0	1,33705	1,45267	— 0,73619	— 0,66381
lim ln f ₁	1,91950	2,05634	— 1,10632	— 1,01875
x ₁ → 0	1,93353	2,04275	— 1,08045	— 0,99067

Die Gewichtskoeffizienten der Unbekannten erhält man aus den Normalgleichungen durch Inversion ihrer Matrix zu

$$\begin{aligned}
 Q_{\xi\xi} [al] + Q_{\xi\eta} [bl] + Q_{\xi\zeta} [cl] &= \xi \\
 Q_{\eta\xi} [al] + Q_{\eta\eta} [bl] + Q_{\eta\zeta} [cl] &= \eta \\
 Q_{\zeta\xi} [al] + Q_{\zeta\eta} [bl] + Q_{\zeta\zeta} [cl] &= \zeta
 \end{aligned} \quad (12)$$

als Diagonalelemente der Inversen.

Für die mittleren Fehler der Parameter gilt

$$m_0 = \sqrt{\frac{[vv]}{n-r}}, \quad m_\xi = m_0 \sqrt{Q_{\xi\xi}}, \quad m_\eta = m_0 \sqrt{Q_{\eta\eta}}, \quad m_\zeta = m_0 \sqrt{Q_{\zeta\zeta}} \quad (13)$$

(n = Zahl der Beobachtungen, r . . . Zahl der Parameter)

Die dreiparametrische Rechnung wird mit sechs Näherungen, einmal ohne und einmal mit Realgaskorrektur durchgeführt, die zweiparametrische

ebenfalls mit sechs Näherungen, doch nur mit Realgaskorrektur. Für das System *n*-Hexan/deut. Methylamin finden sich die Werte in Tab. 1. Diese Tab. enthält in ihrem letzten Abschnitt die natürlichen Logarithmen der Grenzwerte der Aktivitätskoeffizienten $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln f_2$ und $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln f_1$. Die Unterschiede gegenüber den entsprechenden Werten der *RK*-Darstellung sind gut zu überblicken.

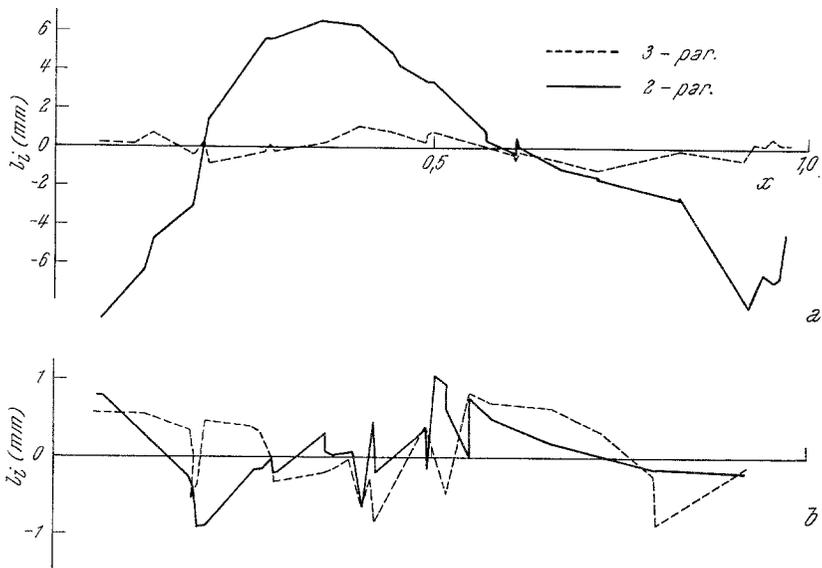


Abb. 4. Fehlerverteilung für die Systeme a) Aceton/ CS_2 und b) Aceton/ CHCl_3 bei 3- und 2-parametrischer Rechnung nach MB

Für die beiden anderen Systeme mit deuterierten Aminen werden in Tab. 2 lediglich die Werte der Parameter *Y* mit Realgaskorrektur, erhalten durch dreiparametrische Rechnung, angegeben.

Im unteren Teil der Tabelle sind die Werte der Interpolationsfunktionen *A* (*j*) und *B* (*j*) für glatte Werte von x_2 enthalten, so daß mit deren Hilfe sich die Aktivitätskoeffizienten nach den Gl. (6) errechnen lassen. Jetzt ist jedoch der Summand „Realgaskorrektur“ wegzulassen. Im System *n*-Hexan/deut. Methylamin zeigte sich die Fehlerverteilung deutlich von der Temperatur abhängig. Abb. 1 gibt für $t = +20^\circ \text{C}$ den verbleibenden Fehler l_i [$l = P(\text{ber.}) - P(\text{exp.})$] in % an. Es wurden der Fehlerverlauf bei zwei- und dreiparametrischer Rechnung sowie der Fehler bei Verwendung des dreiparametrischen Ansatzes nach *Redlich—Kister* [Konstanten für *RK* wurden aus (3) entnommen] gezeichnet. Es wurde bereits in der 8. Mitt. darauf verwiesen, daß die Frage, wieviel Koeffizienten A_v des

RK-Ansatzes zu berechnen sind, um eine brauchbare Approximation zu erhalten, nur schwer allgemein zu beantworten ist. Abb. 1 zeigt, daß mit einem *drei*parametrischen Ansatz das System nicht befriedigend dargestellt werden kann. Die Fehler betragen bis etwa $x = 0,5$ über 2%. Ebenso ist die

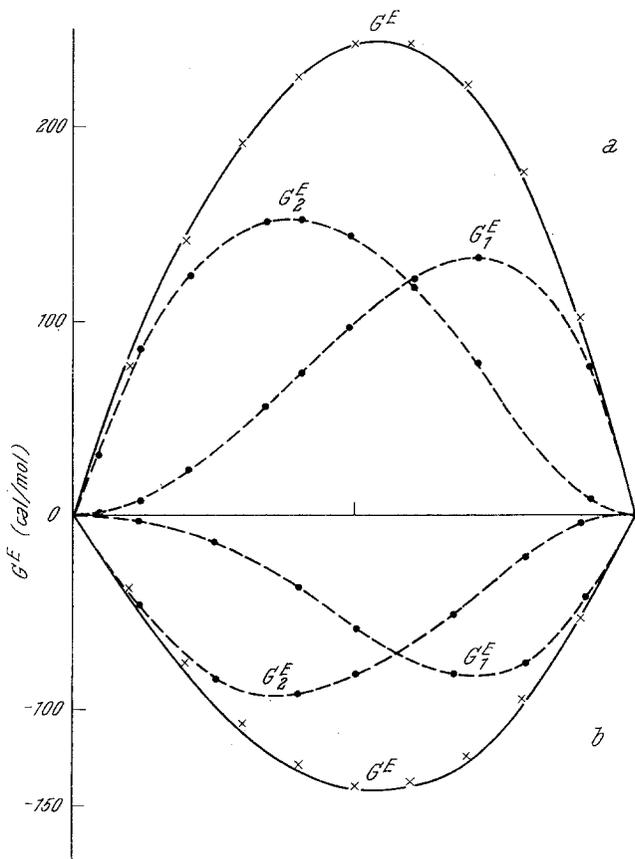


Abb. 5. Freie molare Exzeß-Enthalpie für a) Aceton/ CS_2 und b) Aceton/ CHCl_3 . Statt G_2^E bzw. G_1^E lese man: $x_2 G_2^E$ bzw. $x_1 G_1^E$

Darstellung mit einem zweiparametrischen *MB*-Ansatz nicht ausreichend, doch schwanken hier die Fehler nur mehr zwischen -3 und $+2,5\%$. Der dreiparametrische *MB*-Ansatz weist im Gebiet stark verdünnter Lösung ($x_{\text{Amin}} < 0,05$) einen Fehler von $2,8\%$ auf, während er sich in seinem weiteren Verlauf zwischen den Grenzen $-1,1\%$ und $+1,9\%$ hält.

Aus Abb. 2 läßt sich für die Isotherme -55° desselben Systems entnehmen: Der dreiparametrische *RK*-Ansatz versagt im Bereich $x_{\text{Amin}} < 0,15$ und weist bei $x = 0,567$ einen Fehler von $2,2\%$ auf. Der dreiparametrische

RK-Ansatz liefert ab $x = 0,07$ brauchbare Werte, die durchweg unter der Fehlergrenze liegen. Der zweiparametrische *MB*-Ansatz, der hier nicht wiedergegeben wird, zeigt Fehler bis zu 24%(!). Die Frage nach einem zwei- oder dreiparametrischen *MB*-Ansatz ist also eindeutig zugunsten des dreiparametrischen Ansatzes entschieden.

Die Systeme *n*-Butan und *n*-Hexan mit deut. Äthylamin lassen sich mit dem dreiparametrischen *MB*-Ansatz über den ganzen Konzentrationsbereich einwandfrei darstellen. Tab. 3 bringt für diese Systeme die Näherungen und Fehler einiger Versuchswerte im stark verdünnten Bereich von insgesamt 26, bzw. 24 Wertepaaren.

Abb. 3 zeigt für die drei Amin-Systeme die mit dem vorliegenden Programm berechneten Werte der freien Exzeß-Enthalpie, dividiert durch $x_1 \cdot x_2$. Die Temperaturabhängigkeit der freien Exzeß-Enthalpie und ihre Bedeutung für die Interpretation der Amin-Systeme ist bereits an anderer Stelle untersucht worden.¹²

Die Systeme Aceton/CS₂ und Aceton/CHCl₃ wurden einerseits mit 11 abgeleiteten glatten Werten, andererseits mit den 37 bzw. 33 Originalwerten von *Zawidski* durchgerechnet. Tab. 4 bringt die Ergebnisse, Abb. 4 zeigt die Fehlerverteilung bei Rechnung mit den Originalwerten. Es kann aus der Abbildung eindeutig zugunsten der dreiparametrischen Rechnung mit den Originaldaten geschlossen werden.

Abb. 5 zeigt die molare freie Exzeßenthalpie der beiden letztbetrachteten Systeme. Für glatte Werte wurde durch (*) angemerkt, welchen Verlauf die Kurve bei dreiparametrischer Rechnung mit 11 Werten nimmt. Die Unterschiede sind zu vernachlässigen.

¹² *H. Wolff, A. Höpfner und H.-E. Höppel*, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **71**, 151 (1967).