# Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 11. Mitt.<sup>1</sup>:

Ein Beitrag zur Berechnung der molaren Exzeßenthalpie und der molaren Exzeßentropie aus Dampfdruckdaten unter Verwendung der Ansätze von *Redlich-Kister* und *Musil-*

### Breitenhuber

Von

#### F. Gölles und O. Wolfbauer

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz und aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Graz

#### Mit 5 Abbildungen

#### (Eingegangen am 18. Februar 1969)

Für das binäre System n-Hexan(1)/Methylamin(2) werden die molare Exzeßenthalpie, die molare Exzeßentropie und die freie molare Zusatzenthalpie aus Dampfdruckdaten berechnet. Für die Berechnung der beiden ersten Größen wird sowohl die Ableitung der Parameter der verwendeten Ansätze als auch die Ableitung der freien molaren Zusatzenthalpie verwendet, die beiden Methoden werden verglichen. Zur Glättung der Ergebnisse werden die Parameter bzw. die freie Zusatzenthalpie durch Parabeln verschiedener Ordnung angenähert. Die Berechnung der vorliegenden Arbeit wurde auf der UNIVAC-490-Anlage des Rechen-Zentrums Graz durchgeführt\*.

Determination and Verification by Calculation of Thermodynamic Data from Experimentally Obtained Values, XI.: Contribution to the Calculation of Molar Excess Enthalpies from Vapour Pressure Data Using the Treatments of Redlich-Kister and Musil-Breitenhuber

The molar heat of mixing and the molar excess entropy and the excess *Gibbs* energy of the binary system n-hexane(1)/methyl-

\* Interessenten stehen die Programme auf Anfrage gern zur Verfügung.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 1. bis 6. Mitt.: F. Gölles, Mh. Chem. 92, 981 (1961); 93, 191, 201 (1962); 94, 1108 (1963); 95, 1656 (1964); 96, 1366 (1965); 7. bis 9. Mitt.: F. Gölles und A. Höpfner, Mh. Chem. 97, 368, 911 (1966); 99, 230 (1968); 10. Mitt.: F. Gölles und O. Wolfbauer, Mh. Chem. 99, 1814 (1968).

amine(2) are calculated using vapor-pressure data. As method the authors use differentiation of parameters of the statements as well as differentiation of the free molar excess enthalpy; both methods are compared. For smoothening the results the parameters resp. the free molar excess enthalpy  $G^{E}$  are approximated by polynomals of different degree. The programm is written in FORTRAN IV and the UNIVAC-490-computer of the Graz Computer Centre has been used \*.

*H. Wolff, Höpfner* und *Höppel*<sup>2</sup> haben aus den Aktivitätskoeffizienten von Mischungen aliphatischer Amine mit Kohlenwasserstoffen und CCl<sub>4</sub> die Mischungsenthalpie  $H^E$  und das Entropieglied  $T \cdot S^E$  für Temperaturen zwischen + 20° C und — 30° C errechnet. Sie rechneten nach einem dreiparametrigen Ansatz von *Redlich—Kister*, bei dem gilt:

$$G^{E} = x_{1}x_{2}RT \cdot [A + B(x_{1} - x_{2}) + C(x_{1} - x_{2})^{2}]$$
(1)

und

$$H^{E} = -x_{1} x_{2} R T^{2} \cdot \left[ \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} (x_{1} - x_{2}) + \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} (x_{1} - x_{2})^{2} \right]; \qquad (2)$$

weiters gilt allgemein

$$T \cdot S^E = H^E - G^E \,. \tag{3}$$

Wir haben in dieser Mitteilung für das System n-Hexan(1)/Methylamin(2) neben der angeführten Methode auch den Ansatz von *Musil* und *Breitenhuber*<sup>3, 4</sup> verwendet, um seine Brauchbarkeit für die Darstellung der Exzeßfunktionen zu untersuchen.

Hier lauten die Beziehungen für die freie Zusatzenthalpie:

$$G_1^E = R T (Y_1 B_1 + Y_2 B_2 + Y_3 B_3)$$
(4)

$$G_2^E = R T (Y_1 A_2 + Y_2 A_2 + Y_3 A_3)$$
(5)

 $\operatorname{mit}$ 

$$A_2 = x_1^2 (1 - 2x_2) \qquad \qquad B_2 = 2x_2^2 x_1 \tag{6}$$

$$\begin{aligned} A_3 &= x_1^2 \, x_2 \, (3 \, x_2 - 2) & B_3 &= x_2^2 \, x_1 \, (1 - 3 \, x_2) \\ G^E &= x_1 \, G_1^E + x_2 \, G_2^E. \end{aligned} \tag{7}$$

und

Ferner gilt bei diesem Ansatz, wenn man die Ableitung der Parameter nach der Temperatur mit

$$Y_i = \frac{\mathrm{d} Y_i}{\mathrm{d} T} \tag{8}$$

bezeichnet:

<sup>3</sup> A. Musil und L. Breitenhuber, Z. Elektrochem. 57, 423 (1953).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Wolff, A. Höpfner und H. E. Höppel, Z. Elektrochem. 71, 2 (1967).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> F. Gölles und A. Höpfner, 9. Mitt.<sup>1</sup>.

$$H_1^E = -R \cdot T^2 \left( Y_1' B_1 + Y_2' B_2 + Y_3' B_3 \right) \tag{9}$$

$$H_{2}^{E} = -R \cdot T^{2} \left( Y_{1}^{'} A_{1} + Y_{2}^{'} A_{2} + Y_{3}^{'} A_{3} \right), \qquad (10)$$



Abb. 1. Thermodynamische Exzeßfunktionen im System n-Hexan(1)/Methylamin(2) für  $x_{A\min} = 0,45$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgezogene Linie: Funktionswerte berechnet mit unausgeglichenen Parametern, strichlierte, bzw. strichpunktierte Linien: Funktionswerte berechnet mit ausgeglichenen Parametern als Funktion 3. bzw. 2. Ordnung von T

woraus  $H^E$  aus der Beziehung

$$H^{E} = x_1 H_1^{E} + x_2 H_2^{E} \tag{11}$$

folgt.

H. 2/1969]

Es wurden nun zunächst aus dem vorhandenen isothermen Dampfdruckdaten<sup>5</sup> die Parameter der beiden Ansätze bestimmt<sup>6</sup> und durch Differenzieren und Einsetzen in die Formeln (2), (4) und (7) die Werte von  $H^E$  und  $T \cdot S^E$  bestimmt. Die Ableitung der Parameter nach der



Abb. 2. Mittlere Abweichung des Dampfdruckes von den experimentellen Werten, quadratisch gemittelt über alle Zusammensetzungen bei den einzelnen Isothermen. Halblogarithmische Darstellung. Kreise: Werte, erhalten mit den unausgeglichenen Parametern

Temperatur wurde in der Weise berechnet, daß jeweils durch drei Punkte der als Funktion von T dargestellten Parameter eine quadratische Parabel gelegt wurde, deren Steigung im mittleren Punkt als Ableitung an diesem Punkt verwendet wurde. Die so erhaltenen Werte beider Exzeßfunktionen sind in Abb. 1 dargestellt. Man sieht sofort, daß sie im unteren Temperaturbereich starke Unstetigkeiten aufweisen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die experimentellen Ungenauigkeiten in diesem Bereich infolge der niedrigen Absolutwerte der Dampfdrucke stark ansteigen. Wie man sieht, sind die experimentellen Messungen zwar für die Bestimmung der freien Exzeßenthalpie und der Aktivitätskoeffizienten in diesem Temperaturbereich brauchbar, für einen Ableitungsprozeß (numerisches Differenzieren) zur Ermittlung von  $H^E$  aber zu wenig genau.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> H. Wolff und A. Höpfner, Z. Elektrochem. 66, 149 (1962).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> F. Gölles und O. Wolfbauer, 10. Mitt.<sup>1</sup>.

Tabelle 1. Werte der Konstanten der Näherungsparabeln  $a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4$  4., 3. und 2. Ordnung für die Parameter der Ansätze von *Redlich-Kister* und *Musil-Breitenhuber*. System n-Hexan(1)/Methylamin(2)

Ordnung	Parameter	a	b	с	d	e
4.	A	2,8301	0,0289	0,00045	$0,537 \cdot 10^{-5}$	$0,224 \cdot 10^{-7}$
	B	0,4518		0,00079	$-0.09 \cdot 10^{-4}$	0,361 · 10-7
	C	1,0389	— 0,0139	0,00069	0,06 $\cdot$ 10 <sup>-4</sup>	$0,238 \cdot 10^{-7}$
3.	A	2,7126	0,0174	0,00008	$-0,424 \cdot 10^{-6}$	
	B	0,2626	0,0086	0,00019	$-0,106 \cdot 10^{-5}$	
	C	0,9144	-0,0245	0,00029	$-0,123 \cdot 10^{-5}$	
2.	A	2,6643	0,0139	$0.079 \cdot 10^{-4}$		
	B	0,1419	0,0001	$0,117 \cdot 10^{-4}$		
	C	0,7744	— 0,0145	$0,084 \cdot 10^{-3}$		
		II	: Ansatz Mu	sil—Breitenhub	per	
4.	$Y_1$	4,3206		$0,194 \cdot 10^{-2}$	$0,2086 \cdot 10^{-4}$	0,08 · 10 <sup>-6</sup>
	$Y_2$	3,4168	0,0385	$0,348 \cdot 10^{-3}$	$-0.28 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
	$\overline{Y_3}$	4,1576	- 0,1473	$0,276 \cdot 10^{-2}$	$-0,26 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$
3.	$Y_1$	3,8897	-0,0505	$0,555 \cdot 10^{-3}$	$-0,271 \cdot 10^{-5}$	
	$\tilde{Y_2}$	3,3645	-0,0333	$0,180 \cdot 10^{-3}$	$-0,594 \cdot 10^{-6}$	
	$\overline{Y_3}$	3,6590	-0,0983	$0,116 \cdot 10^{-2}$	$-0,493 \cdot 10^{-5}$	
2.	$Y_1$	3,5807	-0,0283	$0,104 \cdot 10^{-3}$		
	$\overline{Y_2}$	3,2968	-0,0285	$0,081 \cdot 10^{-3}$		
	$\overline{Y_3}$	3,0977	0,0579	$0,338 \cdot 10^{-3}$		
	-					

I: Ansatz Redlich—Kister

Da die Werte im unteren Temperaturbereich zunächst unbrauchbar sind, was auf die aufgetretene Unstetigkeit zurückzuführen ist, wurde versucht, sie dadurch zu verbessern, daß die Parameter nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate durch Parabeln 2., 3. und 4. Ordnung ausgeglichen wurden, und zwar sowohl als Funktion von T als auch von  $(10^3/T)$ . Die dabei gefundenen Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Parameter der beiden Ansätze und ihre Ableitungen, sowie Beispiele für Ausgleichsparabeln sind aus den Abb. 3 und 4 ersichtlich.

Es ergab sich praktisch kein Unterschied zwischen der Darstellung der Parameter als Funktion von T und von  $(10^3/T)$ , wie auch aus Tab. 2 hervorgeht, so daß die zweite Darstellungsart bei der weiteren Arbeit nicht benützt wurde.

Selbstverständlich verschlechtert sich bei den einzelnen Isothermen durch die Veränderung der Parameter die Qualität des Ausgleichs. Zur Darstellung dieses Sachverhaltes ist in Abb. 2 die mittlere Abweichung des Dampfdruckes bei den einzelnen Isothermen — gemittelt über alle Zusammensetzungen —



Abb. 3. Parameter beider Ansätze (a) Musil—Breitenhuber, (b) Redlich— Kister, als Funktion von T als Parabel 2. Ordnung ausgeglichen. Kreise: Werte der unausgeglichenen Parameter. In (3b) ist C zur besseren Übersicht in einem eigenen Koordinatensystem gezeichnet

für die ausgeglichenen und die unausgeglichenen Parameter aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Verschlechterung des Ausgleichs in den einzelnen Isothermen relativ unbedeutend ist, während sich die Exzeßfunktionen  $H^E$  und  $T \cdot S^E$  stark ändern.

Dies ist zugleich ein Hinweis, daß die Bestimmung der Exzeßenthalpie aus Dampf--Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten stets mit einer ziemlich großen Unsicherheit behaftet ist, da durch kleine Änderungen in der Druckmessung relativ große Abweichungen bei  $H^E$  auftreten können.



Abb. 4a

Bei Betrachtung der sich durch den Ausgleich ergebenden Werte der Exzeßfunktionen scheint es, daß sich der Ausgleich 2. Ordnung besonders gut — vor allem im oberen Temperaturbereich — an die ohne Ausgleich erhaltenen Kurven anschmiegt. Es ist aber zu bedenken — so überzeugend das Bild zunächst wirkt —, daß dieser Ausgleich doch in manchen



Abb. 4b

Abb. 4. Ableitungen der Parameter der Ansätze MB (a) und RK (b) als Funktionen von T. In (4a) ist  $Y_1'$  und in (4b) C' der Übersichtlichkeit halber in einem eigenen Koordinatensystem gezeichnet

Tabelle 2. Werte von  $G^E$  im System n-Hexan(1)/Methylamin(2) für  $x_{\text{Amin}} = 0.45$ , berechnet mit ungeglätteten und als Parabel n-ter Ordnung geglätteten Konstantenwerten

T, °K	Unge- glättet	Paramet 4. Ordn.	er als f ( <i>T</i> 3. Ordn.	) ausgegl. 2. Ordn.	Param. a 4. Ordn.	ls f (10 <sup>3</sup> /7 3. Ordn.	') ausgegl. 2. Ordn.
218	259.5	259.0	258.5	257.9	258.6	259.2	257.8
223	255.4	256.1	256.4	256.3	256.3	256.3	256.4
228	253,3	253.7	254.1	254.4	253.9	253.9	254.5
233	252,0	251,3	251,7	252,1	251,6	251,5	252,3
243	247,3	246,6	246,4	246,8	246,5	246,4	246,9
253	240,5	240,9	240,3	240,4	240,4	240,4	240.2
263	233,2	233,5	233,1	232,8	233,2	233,2	232,5
273	224,3	224,3	224.7	224,1	224.6	225,2	223.9
283	214.3	213,9	214.7	214.3	214.5	214.6	214.3
293	203,2	203,0	202,9	203,7	203,0	202,9	204,0

Tabelle 3	Ableitung von $GE/T'$ , System $n$ -Hexan $(1)/Methylamin(2), x(Amin) = 0,45$ . ,ung.": Ableitung der mit den ungeglätteter	Werten von $G^E/T$ erhaltenen Zahlenwerte; "2. Ordn.", "4. Ordn.": Ableitung der mit Hilfe einer Parabel 2. bzw. 4. Ordnung	$\alpha \alpha \alpha \beta \beta + 1 \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha \beta \alpha \beta \alpha \alpha \beta \alpha $
-----------	---	---	--

T, b $G^{B}$ b $G^{B}$ b $H^{E}$ b $H$										
a) Ansatz Musil—Breitenbuber 218 259,5 257,9 258,9 479,8 323,1 228 255,4 256,3 256,1 394,4 336,1 228 255,4 256,3 256,1 394,4 336,1 228 255,4 255,3 254,4 253,3 331,6 369,3 243 247,3 246,6 254,6 386,7 389,9 253 240,8 240,8 240,8 419,1 418,2 263 224,1 224,3 244,5 445,7 446,9 273 224,3 224,1 224,3 481,5 475,7 293 203,2 203,5 203,4 545,9 535,1 b) Ansatz Redlich—Kister b) Ansatz Redlich—Kister 228 255,4 256,3 256,1 398,4 336,0 228 255,4 256,3 256,1 398,4 336,0 218 259,5 257,9 258,9 476,5 323,5 228 253,1 226,1 398,4 336,0 228 254,4 251,3 323,8 331,7 349,2 258 224,1 2254,4 251,3 323,5 268 253,1 226,4 253,7 331,7 349,2 273 224,3 246,8 246,6 386,7 390,2 263 244,3 240,9 449,1 446,6 263 244,3 214,3 214,3 213,9 511,2 503,5 263 244,3 224,1 224,3 445,7 446,6 263 252,1 2251,3 323,8 323,5 263 240,5 240,9 440,1 418,0 263 223 254,3 224,1 224,3 246,6 386,7 390,2 263 253,1 2254,3 240,9 446,7 446,6 263 253,1 2251,3 232,8 233,5 445,5 263 240,9 240,9 440,1 418,0 263 244,3 214,3 214,3 213,9 511,5 356,1 535,1 264 253,1 224,3 214,3 214,3 214,3 213,9 511,5 565,5 263 24,4 224,3 214,3 214,3 214,3 214,3 213,9 5112,2 503,5 264 264,3 224,3 214,3 214,3 214,3 214,4 245,7 445,7 445,7 246,6 386,7 390,2 252,1 2251,3 224,3 246,6 386,7 390,2 253,9 246,6 386,7 390,2 253,9 246,6 386,7 390,2 253,8 224,3 246,6 386,7 390,2 253,8 224,3 246,6 386,7 390,2 253,7 203,4 554,4 554,5 256,3 224,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 224,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 224,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 224,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 246,6 386,7 390,2 253,8 224,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 246,6 386,7 390,2 255,1 2254,3 246,6 353,5 445,5 74,6 74,6 246,9 246,9 246,9 246,8 224,3 246,6 252,1 2254,3 246,6 254,4 255,7 255,7 255,9 254,3 246,6 255,7 255,7 255,7 255,7 254,4 255,7 255,7 254,5 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255,7 255	$^{\mathrm{T},}_{\mathrm{K}}$	ung.	$G^E$ 2. Ordn.	4. Ordn.	.gun	$H^E$ 2. Ordn.	4. Ordn.	.gun	$T \cdot S^E$ 2. Ordn.	4. Ordn.
218 $259,5$ $257,9$ $258,9$ $479,8$ $323,1$ 223 $255,4$ $256,3$ $256,1$ $394,4$ $336,1$ 228 $253,3$ $254,4$ $253,3$ $331,6$ $369,3$ 233 $252,0$ $251,3$ $331,6$ $369,7$ $389,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 253 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 253 $244,5$ $240,8$ $240,8$ $240,8$ $246,6$ 253 $224,1$ $224,1$ $224,3$ $224,1$ $224,3$ 263 $233,2$ $233,5$ $233,5$ $445,7$ $446,9$ 273 $224,1$ $224,1$ $224,3$ $214,3$ $214,3$ 214,3 $214,3$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ 293 $203,2$ $203,4$ $545,1$ $535,1$ $323,5$ 213 $225,4$ $256,1$ $224,1$ $225,1$ $323,5$ 218 $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ 218 $255,4$ $256,1$ $323,5$ $323,5$ 218 $255,4$ $256,1$ $233,5$ $323,5$ 228 $256,1$ $225,1$ $251,3$ $323,5$ 218 $255,4$ $256,1$ $336,7$ $323,5$ 218 $255,4$ $256,1$ $323,5$ $323,5$ 228 $256,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ 23	() Ansatz 1	Musil—Breit	enhuber							
223255,4256,3256,1394,4336,1228253,3254,4253,3331,6369,3228252,0251,3331,6369,3233247,3246,6386,7389,9243240,5240,8246,6386,7389,9253240,5240,8240,8246,6386,7389,9253240,5240,8240,8246,6386,7389,9253240,5240,8240,8240,8419,1418,2263224,1224,3224,1224,3481,5475,7293224,1224,3214,3213,9512,2505,4293203,2203,5203,4512,2505,4293203,2203,5203,4545,9535,1214259,5257,9258,9476,5323,5214256,4256,1398,4336,0218256,4256,3256,1398,4336,0218256,4256,3256,1398,4336,0218255,4256,3256,1398,4336,0218255,4256,3256,1398,4336,0218255,4256,3256,1398,4336,0218255,4256,3256,1323,5323,5218255,4256,3256,1338,7346,5218255,4256,3246,6323,5326,9 <td< td=""><td>218</td><td>259,5</td><td>257,9</td><td>258,9</td><td>479,8</td><td>323,1</td><td>350,6</td><td>220,4</td><td>65,2</td><td>91,7</td></td<>	218	259,5	257,9	258,9	479,8	323,1	350,6	220,4	65,2	91,7
228 $253,3$ $254,4$ $253,3$ $331,6$ $369,3$ 233 $252,0$ $251,3$ $338,7$ $362,7$ 243 $247,3$ $246,6$ $251,3$ $328,9$ $362,7$ 243 $247,3$ $246,6$ $251,3$ $328,9$ $362,7$ 253 $240,5$ $240,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 253 $240,5$ $240,8$ $246,6$ $364,7$ $389,9$ 253 $224,1$ $224,3$ $244,5,7$ $445,7$ $446,9$ 273 $224,3$ $224,1$ $224,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ 293 $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $203,2$ $203,2$ $203,4$ $546,9$ $535,1$ $218$ $259,5$ $256,1$ $293,4$ $546,9$ $336,0$ $218$ $259,5$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,1$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $255,4$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $255,4$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,3$ $256,1$ $233,5$ $246,6$ $326,7$ $218$ $256,3$ $256,1$ $256,1$ $399,2$ $224,6$ $218$ $226,1$ $256,3$	223	255,4	256,3	256,1	394,4	336,1	355,4	139,4	79,8	99,3
233 $252,0$ $251,3$ $328,9$ $362,7$ $243$ $247,3$ $246,6$ $254,6$ $386,7$ $389,9$ $253$ $247,3$ $246,6$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ $253$ $240,5$ $240,8$ $240,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ $253$ $224,1$ $228,3,5$ $244,5,7$ $445,7$ $446,9$ $273$ $224,1$ $228,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5,9$ $505,4$ $293$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ $293$ $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $218$ $256,4$ $256,1$ $293,4$ $546,9$ $333,6$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $228$ $256,1$ $252,1$ $251,3$ $323,5$ $214,3$ $246,6$ $246,6$ $326,1$ $323,5$ $253,1$ $254,4$ $251,3$ $323,5$ $323,5$ $214,2$ $240,9$ $253,7$ $31,7$ $349,2$ $253,2$ $224,1$ $254,4$ $254,3$ $476,5$ $263$ $224,3$ $240,9$ $419,1$ $416,1$ $263$ $224,3$ $224,3$ $214,3$ $214,5$ <td< td=""><td>228</td><td>253,3</td><td>254,4</td><td>253, 3</td><td>331,6</td><td>369,3</td><td>360,9</td><td>78,4</td><td>94,4</td><td>107, 3</td></td<>	228	253,3	254,4	253, 3	331,6	369,3	360,9	78,4	94,4	107, 3
243 $247,3$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 253 $240,5$ $240,8$ $246,6$ $386,7$ $389,9$ 253 $240,5$ $240,8$ $240,8$ $240,8$ $419,1$ $418,2$ 263 $233,2$ $233,5$ $244,1$ $224,3$ $2445,7$ $446,9$ 273 $224,3$ $224,1$ $224,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5$ $475,7$ 283 $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $512,2$ $505,4$ 293 $203,2$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $445,7$ $446,9$ $218$ $259,5$ $203,4$ $545,9$ $533,6$ $532,6$ $218$ $255,4$ $256,1$ $338,4$ $336,0$ $223,5$ $223,5$ $225,1$ $323,5$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $224,4$ $226,1$ $336,0$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $223,6$ $2240,6$ $326,7$	233	252,0	252,0	251,3	328,9	362,7	367, 4	77,0	110,6	116,1
253 $240,5$ $240,8$ $240,8$ $240,8$ $240,8$ $240,8$ $419,1$ $418,2$ 263 $233,2$ $233,6$ $233,5$ $445,7$ $446,9$ $273$ $224,3$ $224,1$ $224,3$ $481,5$ $475,7$ $283$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ $293$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $293$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $218$ $259,5$ $257,9$ $258,9$ $476,5$ $323,5$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $218$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ $213$ $225,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ $223$ $247,3$ $246,6$ $226,1$ $338,7$ $390,2$ $243$ $224,1$ $225,1$ $224,1$ $224,1$ $254,3$ $416,1$ $263$ $233,5$ $240,4$ $240,9$ $416,1$ $416,1$ $263$ $224,3$ $224,3$ $224,3$ $246,6$ $386,7$ $233,2$ $224,3$ $224,3$ $224,3$ $445,7$ $445,7$ $263$ $212,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $263$ $213,9$ $512,2$ $213,9$ $512,2$ $263$ $212,3$ $213,$	243	247,3	246,8	246, 6	386,7	389,9	384,0	139,5	143,1	177,4
263       233,2       232,8       233,5 $445,7$ $446,9$ 273       224,3       224,1       224,3       481,5 $475,7$ 283       214,3       214,3       214,3       213,9       512,2       505,4         293       203,5       203,5       203,4       545,9       535,1         214       203,5       203,4       545,9       535,1         218       203,5       203,4       546,6       323,5         218       256,4       256,1       258,9 $476,5$ 323,5         218       255,4       256,1       398,4       336,0       233,5         223       255,1       256,1       331,7       349,2       233,6         228       255,1       252,1       251,3       323,8       360,2         228       240,5       246,6       336,7       349,2       360,2         233       252,0       252,1       251,3       323,8       360,2       233,6       240,2       240,9       240,9       240,2       240,2       240,2       240,2       240,2       240,2       233,5       241,3       241,3       2445,7       446,7       246,6	253	240,5	240,8	240,8	419,1	418,2	406, 4	178,7	177,8	165, 6
273 $224,3$ $224,1$ $224,3$ $481,5$ $475,7$ 283 $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ 293 $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $293$ $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $218$ $259,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ $218$ $259,5$ $257,9$ $258,9$ $476,5$ $323,5$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,1$ $255,1$ $255,1$ $398,4$ $349,2$ $223$ $255,1$ $256,1$ $398,4$ $360,0$ $223$ $255,1$ $255,1$ $256,1$ $398,4$ $360,0$ $223$ $255,1$ $254,4$ $256,1$ $398,6,7$ $390,2$ $223$ $252,1$ $254,4$ $253,7$ $311,7$ $349,2$ $233$ $240,9$ $273$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ $253$ $240,9$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ $253$ $224,1$ $224,3$ $224,3$ $214,3$ $214,5$ $283$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5$ $475,7$ $283$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $293$ $293,7$ $203,7$ $203,4$ $512,2$ $503,5$ $293$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5$ $475,7$ $293$ $203,7$ $203,4$ $512,2$ </td <td>263</td> <td>233,2</td> <td>232,8</td> <td>233,5</td> <td>445,7</td> <td>446,9</td> <td>436,1</td> <td>212,5</td> <td>214,1</td> <td>202,6</td>	263	233,2	232,8	233,5	445,7	446,9	436,1	212,5	214,1	202,6
283 $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $505,4$ 293 $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ 293 $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ 512 $203,2$ $203,5$ $203,4$ $545,9$ $535,1$ 218 $259,5$ $257,9$ $258,9$ $476,5$ $323,5$ $218$ $256,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,4$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,1$ $255,1$ $255,1$ $398,4$ $349,2$ $223$ $255,1$ $255,1$ $255,1$ $398,4$ $390,2$ $223$ $255,1$ $255,1$ $331,7$ $349,2$ $223$ $252,1$ $255,1$ $331,7$ $349,2$ $223$ $252,1$ $254,4$ $253,7$ $311,7$ $349,2$ $233$ $224,1$ $254,4$ $253,7$ $311,7$ $349,2$ $253$ $233,5$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ $263$ $233,2$ $232,4$ $240,9$ $419,1$ $416,6$ $263$ $224,3$ $224,3$ $224,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5$ $283$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $283$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $293$ $203,7$ $203,4$ $546,1$ $535,1$	273	224,3	224,1	224.3	481,5	475,7	474,4	257,3	251, 6	250,1
293203,2203,5203,4 $545,9$ $535,1$ b) Ansatz Rediveb-Kister $535,1$ $535,1$ $535,1$ $535,1$ $218$ $259,5$ $257,9$ $258,9$ $476,5$ $323,5$ $218$ $255,4$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ $223$ $255,4$ $256,3$ $255,1$ $398,4$ $349,2$ $228$ $253,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ $228$ $252,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ $223$ $245,6$ $254,4$ $253,7$ $311,7$ $349,2$ $223$ $252,1$ $254,4$ $253,7$ $311,7$ $349,2$ $223$ $240,9$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ $253$ $240,9$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ $253$ $224,1$ $224,3$ $224,3$ $214,3$ $214,5$ $273$ $224,1$ $224,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $283$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ $293$ $203,7$ $203,7$ $203,4$ $546,1$ $535,1$	283	214.3	214.3	213.9	512, 2	505,4	523,0	297,9	291,1	309.1
b) Ansatz Redlich—Kister 218 $259.5$ $257.9$ $258.9$ $476.5$ $323.5223$ $255.4$ $256.3$ $256.1$ $398.4$ $336.0228$ $253.1$ $254.4$ $255.1$ $398.4$ $336.0228$ $253.1$ $254.4$ $255.7$ $331.7$ $349.2233$ $247.3$ $246.8$ $246.6$ $386.7$ $349.2243$ $247.3$ $246.8$ $246.6$ $386.7$ $390.2253$ $240.5$ $240.4$ $240.9$ $419.1$ $418.0263$ $233.2$ $224.1$ $224.3$ $240.9$ $419.1$ $416.6263$ $224.3$ $224.1$ $224.3$ $246.5$ $333.5263$ $223.8$ $233.5$ $445.7$ $446.8273$ $224.3$ $224.1$ $224.3$ $481.5$ $475.7283$ $214.3$ $213.9$ $512.2$ $503.5$	293	203, 2	203,5	203,4	545,9	535,1	583,5	342,7	331,5	380,1
218 $259,5$ $257,9$ $258,9$ $476,5$ $323,5$ 223 $255,4$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ 228 $253,1$ $256,3$ $256,1$ $398,4$ $336,0$ 228 $253,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ 233 $252,0$ $252,1$ $251,3$ $323,8$ $362,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ 243 $247,3$ $246,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 253 $240,4$ $240,9$ $419,1$ $416,1$ $446,8$ 263 $233,5$ $234,3$ $224,3$ $224,3$ $224,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ 993 $203,7$ $203,7$ $203,4$ $512,2$ $503,5$ $503,5$ $503,5$ $503,5$	) Ansatz J	Redlich—Kis	ster							
223255,4256,3256,1398,4336,0228253,1 $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ 228 $253,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ 233 $252,0$ $252,1$ $251,3$ $323,8$ $362,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ 253 $240,6$ $240,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 253 $240,5$ $240,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 263 $233,2$ $232,8$ $233,5$ $445,7$ $446,8$ 273 $224,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,5$ $512,2$ 283 $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ 993 $203,7$ $203,7$ $203,4$ $546,1$ $535,1$	218	259, 5	257,9	258,9	476,5	323,5	351, 8	217,0	65,5	92, 9
228 $253,1$ $254,4$ $253,7$ $331,7$ $349,2$ 233 $252,0$ $252,1$ $251,3$ $323,8$ $362,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ 253 $240,5$ $240,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 253 $233,2$ $232,8$ $233,5$ $445,7$ $446,8$ 263 $233,2$ $232,4,3$ $224,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ 283 $203,7$ $203,7$ $203,4$ $512,2$ $503,5$ $503,5$ $293$ $203,7$ $203,7$ $203,4$ $546,1$ $535,1$ $535,1$	223	255,4	256,3	256, 1	398,4	336,0	356, 2	143,0	79,7	100,1
233 $252,0$ $252,1$ $251,3$ $323,8$ $362,9$ 243 $247,3$ $246,8$ $246,6$ $386,7$ $390,2$ 253 $240,5$ $240,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 253 $240,5$ $240,4$ $240,9$ $419,1$ $418,0$ 263 $233,2$ $232,8$ $233,5$ $445,7$ $446,8$ 273 $224,3$ $224,3$ $224,3$ $214,5$ $475,7$ 283 $214,3$ $214,3$ $213,9$ $512,2$ $503,5$ 938 $203,7$ $203,4$ $512,2$ $503,5$ 938 $203,7$ $203,4$ $546,1$ $535,1$	228	253,1	254,4	253,7	331,7	349,2	361,4	78,6	94,8	107, 7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	233	252,0	252,1	251, 3	323,8	362,9	367, 6	71,9	110.8	116, 3
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	243	247,3	246,8	246, 6	386, 7	390, 2	383,8	139,4	143,4	137, 2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	253	240,5	240,4	240,9	419,1	418,0	406,1	178,6	177,6	165, 2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	263	233,2	232,8	233, 5	445,7	446,8	435,8	212,5	214,0	202,3
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	273	224,3	224,1	224, 3	481,5	475,7	474,5	257,2	251, 6	250,2
293 $203.7$ $203.7$ $203.4$ $546.1$ $535.1$	283	214,3	214,3	213,9	512,2	503, 5	523, 6	297,9	289, 2	309,7
	293	203,7	203,7	203,4	546, 1	535,1	584,7	342,9	331,4	381, 3

696

## F. Gölles und O. Wolfbauer:

Punkten die ursprünglichen Ergebnisse stark verändert. Man betrachte hiezu Abb. 4!

Es dürfte also der Schluß naheliegen, daß beim vorliegenden System nur die Werte der Dampfdruckmessungen von 243°K bis 293°K als ver-



Abb. 5. Thermodynamische Exzeßfunktionen erhalten nach beiden Ansätzen, ungeglättete Parameter, für  $+10^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$ 

läßlich betrachtet werden können, die Werte unterhalb dagegen nur als relativ grobe Näherungen.

Um die Rechnung auf etwaige systematische Fehler zu überprüfen, wurde, obwohl die Wahrscheinlichkeit durch die sehr gute Übereinstimmung beider Ansätze nicht groß erschien, die Exzeßenthalpie auch nach der Beziehung F. Gölles u. a.: Überprüfung thermodynamischer Daten

$$H^{E} = -R \cdot T^{2} \cdot \frac{\partial \left(G^{E}/T\right)}{\partial T}$$
(12)

berechnet.

Dies wurde für die Aminkonzentration x = 0.45 sowohl für die unausgeglichenen Werte von  $G^{E}/T$  als auch für durch Näherungsparabeln ausgegeglichenen Werte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie stimmen gut mit den Werten überein, die durch Bildung der Ableitung der Parameter gefunden wurden.

Man kann also beide Methoden als gleichwertig bezeichnen, wobei aber in der Praxis die Ableitung der Parameter und nachherige Berechnung der Exzeßfunktionen sich als rechentechnisch vorteilhafter erweisen dürfte.

Die besprochene Methode stellt zweifellos eine wertvolle Möglichkeit dar, Exzeßenthalpiedaten ohne kalorimetrische Messungen zu gewinnen; die erhaltenen Werte sind aber hinsichtlich ihrer Genauigkeit sehr kritisch zu beurteilen, da die Ansprüche an die Genauigkeit der Ausgangsdaten sehr hoch sind. Es erscheint daher ratsam, die Ergebnisse stets, wenn es möglich ist, mit kalorimetrischen Werten zu vergleichen.

698