

180. L. Frank: Zur Berechnung der P-x-Kurven binärer Flüssigkeitsgemische.

(Eingegangen am 10. März 1925.)

Vor kurzem zeigte ich in der „Zeitschrift für Physikalische Chemie“¹⁾, wie man P-x-Kurven darstellen kann in der Form:

$$P = \frac{p_1 b_1^2 x^2 + A x(1-x) + p_2 b_2^2 (1-x)^2}{[b_1 x^2 + 2 b_{12} x(1-x) + b_2 (1-x)^2]^2} \dots \dots \dots (I.),$$

wo p_1, p_2, b_1, b_2 die Drucke und Volumkonstanten nach van der Waals für die reinen Komponenten sind, x Molprocente und $2\sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}$. A mußte aber aus einem experimentellen P-x-Werte des Gemisches nach I erst berechnet werden. Die Übereinstimmung war bei vielen Gemischen recht gut.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß A sich im voraus berechnen läßt für viele Gemische, so daß man imstande ist, nicht nur den ganzen Verlauf der Gesamtdruck-Kurve anzugeben, sondern auch den der Teil-druck-Kurven.

Um A berechnen zu können, zerlegt man zuerst I in die zwei Teildrucke:

$$\pi_1 = \frac{p_1 b_1^2 x^2 + A_1 x u}{N^2}; \quad \pi_2 = \frac{p_2 b_2^2 u^2 + A_2 x u}{N^2}; \quad A = A_1 + A_2 \quad (II.)$$

($u = 1-x$; $N =$ Nenner von I) und setzt nun die π_u sowie ihre Ableitungen nach $x, \pi'u$ ein in die für alle x geltende Duhemsche Gleichung

$$x \pi_2 \pi_1' + \pi_1 \pi_2' (1-x) = 0 \dots \dots \dots (III.)$$

Setzt man noch abkürzend $a_n = p_n \cdot b_n^2$; $m \cdot N = 2N'$, so gibt II mit III :

$$[a_2 u^2 + A_2 x u] \{2 a_1 x + A_1 (1-2x) - m (a_1 x^2 + A_1 x u)\} + [a_1 x^2 + A_1 x u] \{-2 a_2 u + A_2 (1-2x) - m (a_2 u^2 + A_2 x u)\} = 0 \quad (IV.)$$

Diese Gleichung ist von der Form: $qA_1 + rA_2 + sA_1A_2 + k = 0$, wo q, r, s, k bekannt sind, da man ja x alle Werte zwischen 0 und 1 geben kann. Da A_1, A_2 unbekannt sind, genügen zwei x -Werte (etwa $\frac{1}{3}$ und $\frac{3}{4}$ oder 0.3 und 0.8 usw.) zu ihrer Ermittlung, doch ist diese Berechnungsweise recht langwierig und ungenau. Natürlich kann man auch drei oder mehr x -Werte benutzen zwecks Durchschnittsbildung.

Bei den meisten Gemischen kann man sich aber einer linearen Beziehung zwischen A_1 und A_2 bedienen, welche ich empirisch fand. Durchmusterung der vollständigen P-x, π -x-Schaubilder vieler „normaler“ Gemische ergibt nämlich die Tatsache, daß $\pi_1 = \pi_2$ wird, fast genau über dem Punkte, wo sich die beiden Geraden $g_1 = p_1 x$ und $g_2 = p_2(1-x)$ schneiden, d. h. also über dem Punkte $x_s = p_2/(p_1 + p_2)$, wie es das Schaubild zeigt. Dies findet man so bei $N_2/O_2, CH_3.OH/C_2H_5.OH, CCl_4/CH_3.COOC_2H_5, C_2H_5.J/C_6H_{14}, C_6H_6/C_6H_5.CH_3$ und anderen mehr. Dagegen ist der Schnittpunkt der Teil-druck-Kurven von x_s mehr oder weniger verschoben bei Wasser-Alkoholen, $C_6H_6/CH_3.COOH, CS_2/(CH_3)_2CO, C_6H_6/SnCl_4$ usw. (diese Gemische lassen sich auch meist nicht mit empirischem A nach I berechnen).

Da also bei $x_s = p_2/(p_1 + p_2)$ $\pi_1 = \pi_2$ wird, geben II und IV einfacher:

$$a_1 x^2 + A_1 x u = a_2 u^2 + A_2 x u. \quad (V.), \quad \pi'x + \pi_2'(1-x) = 0,$$

¹⁾ Ph. Ch. 114, 257 [1924].

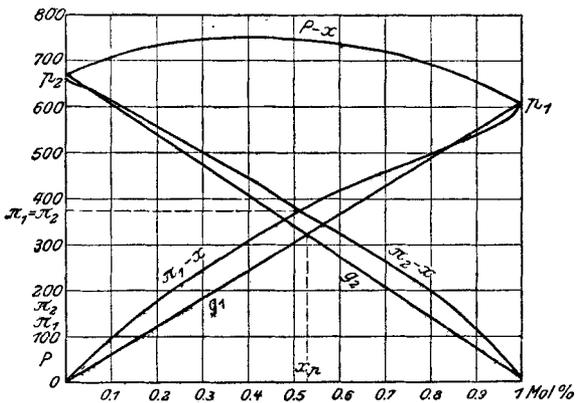
und daraus erhält man leicht für A_1 und A_2 :

$$x[1-2x-mxu]A_1 = a_2u^2 - a_1x^2(1-mx);$$

$$u[1-2x-mxu]A_2 = a_2u^2(1+mu) - a_1x^2. \quad (\text{VI.}),$$

womit auch A bekannt ist. Setzt man andererseits V in IV mit anderem x -Wert ein (etwa $x = 1/2$), so erhält man wieder eine quadratische Gleichung für die A -Werte. Diese Rechnungsweise benutzte ich bei N_2/O_2 , da VI versagte. VI gibt besonders gute Werte bei Gemischen mit geringer Krümmung der $P-x$ -Kurve.

In der folgenden Tafel habe ich so errechnete A -Werte verglichen mit den aus I empirisch „gefundenen“ A -Werten, ebenso habe ich P -Werte für $x = 1/2$ „gefunden“ verglichen mit solchen errechneten P -Werten.



Bei $C_6H_6/CH_3.COOCH_3$ sowie $CS_2/CHCl_3$, $CCl_4/CH_3.COOCH_2H_5$, $CHCl_3/(CH_3)_2CO$ ergaben weder IV noch VI gute Werte (Abweichungen bei P über 5%), obgleich sie sich meist nach I — mit empirischem A — gut darstellen lassen. Wahrscheinlich reichen hier die Formeln II nicht mehr aus.

Da man bei vielen Gemischen also die Teildrucke im voraus berechnen kann, gelingt es auch, die Zusammensetzung y — der Gasphase anzugeben, welche mit x im Gleichgewicht ist: Unter Benutzung der beiden Gleichungen

$$\pi_1 = Py \quad \pi_2 = P(1-y)$$

folgt mit II :

$$y = \frac{a_1 x^2 + A_1 x u}{a_1 x^2 + A x u + a_2 u^2} \quad 1 - y = \frac{a_2 u^2 + A_2 x u}{a_1 x^2 + A x u + a_2 u^2} \quad \dots \quad (\text{VII.}).$$

Hat das Gemisch einen extremen Punkt, wo $P' = 0$ und $x = y$ wird, so folgt aus I und VII noch eine zweite Gleichung zur Bestimmung von A .

Die Formeln können auch benutzt werden zur Berechnung von Verdampfungswärmen von Gemischen, ebenso von Mischungswärmen, nach der Nernstschen Formel, doch werden die Ausdrücke sehr kompliziert.

Zusammenfassung: Mittels der Teildruckformeln und der Duhem'schen Gleichung werden Formeln abgeleitet, welche Gesamt- wie Teildruckkurven im voraus berechnen lassen, besonders gut bei Gemischen mit schwacher Krümmung. Mittels dieser Formeln kann auch die Zusammensetzung der Gasphase berechnet werden.

	b _n	A aus I	A aus V	P für x = 1/2	
				gefunden	berechnet
	0.00		0.00		
CCl ₄ /C ₆ H ₆	20° 4342 5121	1394	1307	299	289 ²⁾
C ₆ H ₆ /CHCl ₃	20° 60° 42	545 2536	5732 2599	120 567	123 574.4
C ₆ H ₆ /(C ₂ H ₅) ₂ O	20° 60° 60	1413 5741	13713 5872	257.5 1052	254 1062
CH ₃ .OH/C ₂ H ₅ .OH	20° 80° 3195 3755	1754 25725	1821 2586	69 1037	72 1040
C ₆ H ₆ /C ₆ H ₅ .CH ₃	20° 80° 6533	326 3359	3392 3421	51 535	52 540
CH ₃ .COOC ₂ H ₅ /CH ₃ . COOCH ₃	20° 80° 5159 6305	9079	8833	133	131
C ₆ H ₆ /CS ₂	40° 1833		9961 1957	1304 432	1381 450
CCl ₄ /C ₆ H ₅ .CH ₃	20° 1661	1391	1413	195	205 ³⁾
N ₂ /O ₂	79° 1389	2581	2617 V + IV	597	600 ⁴⁾

181. C. N. Riiber, Th. Sørensen und K. Thorkelsen: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante einiger mehrwertiger Alkohole. (VI. Mitteilung über Mutarotation.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]
(Eingegangen am 28. März 1925.)

Für die weitere Untersuchung der Zuckerarten ist es von Bedeutung, auch das Lösungsvolumen und die Refraktionskonstante der entsprechenden Hexite zu kennen. Wir haben daher Sorbit, Dulcitol und Mannit in dieser Beziehung untersucht. Auch haben wir die entsprechenden Konstanten des Erythrits, des Glycerins und des Äthylenglykols bestimmt, damit die Gesetzmäßigkeit bei der Vermehrung der Hydroxylgruppen hervortreten kann. Allerdings sind mehrere dieser Körper schon früher in wäßriger Lösung in bezug auf Dichte und Lichtbrechung untersucht worden, die veröffentlichten Zahlen sind aber von höchst ungleicher Genauigkeit. Außerdem ist es wünschenswert, um gut vergleichbare Zahlen zu bekommen, daß alle diese Körper von demselben Experimentator in derselben Weise mit denselben Apparaten untersucht werden. Die erhaltenen Zahlen gehen, soweit sie das Volumen betreffen, aus der Tabelle auf S. 965 hervor, in welcher $v_m \infty$ das molekulare Lösungsvolumen bei unendlicher Verdünnung bedeutet.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, stimmen die gefundenen Werte mit den von Traube berechneten nur für Erythrit genau überein. Bei den Alkoholen mit einer kleinen Zahl von Kohlenstoffatomen im Molekül liegen die gefundenen Werte niedriger, bei den höheren Gliedern der Reihe aber höher als die aus dem Atomvolumen berechneten. Es sei aber hier darauf

²⁾ Zawidzki, Ph. Ch. **35**, 129 [1900]. ³⁾ Lehfeldt, Phil. Mag. [5] **46**, 42.

⁴⁾ Inglis, Proc. Physic. Soc. London **1907**, 169. — Alle übrigen Beispiele sind von Schmidt, Ph. Ch. **99**, 71 [1921].