

und einem Bromgehalt von 0,05% erhalten. Möglicherweise ist hier der oben beschriebene Übertragungsmechanismus mit anschließender Bromwasserstoffabspaltung vorhanden. Im Falle des Chlorbenzols und m-Dichlorbenzols muß nach unseren vorläufigen kinetischen Ergebnissen auch eine Addition der wachsenden Kette an den aromatischen Kern, wie sie von *Stockmayer* und *Peebles*³ schon für Benzol angenommen wurde, neben der Kettenübertragung in Betracht gezogen werden.

Weitere kinetische Versuche werden durchgeführt. Herrn *J. Zak*, Leiter des Mikroanalytischen Laboratoriums am hiesigen Institut, sind wir für die Durchführung der mikroanalytischen Halogenbestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

³ *W. H. Stockmayer* und *L. H. Peebles*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2279 (1953).

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Kohler

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien

(Eingegangen am 17. Juni 1960)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen aus den zugehörigen binären berechnet werden können, ohne analytische Funktionen (wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar* o. ä.) zu benutzen. Als Beispiel wird das System Methyläthylketon—n-Heptan—Toluol berechnet, an dem auch die bisher üblichen analytischen Methoden getestet wurden¹, und es wird praktisch vollständige Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen ternären Daten erzielt.

Die bisher gebräuchlichen Methoden^{2, 3} zur Berechnung thermodynamischer Daten ternärer Systeme aus binären benutzten analytische Ausdrücke wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar*, *Redlich* und *Kister*. Nachdem schon in binären Systemen systematische Abweichungen

¹ *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag 1952; s. bes. Tab. 14, S. 189.

² *C. Black*, Ind. Engng. Chem. **51**, 211 (1959).

³ *S. R. M. Ellis* und *J. R. Bourne*, Internat. Sympos. Distillation, Brighton, England, 4.—6. Mai 1960.

der experimentellen Resultate von diesen Gleichungen beobachtet wurden^{4, 5}, wenn man sich auf zwei oder drei empirische Konstanten beschränkte, erschien es angezeigt, die Berechnung ternärer Systeme allgemein, d. h. ohne Vorgabe analytischer Ausdrücke, durchzuführen.

Dazu wird die zusätzliche freie Enthalpie der ternären Mischung folgendermaßen angesetzt:

$$\Delta G_z = \psi_{12} \gamma_1 \gamma_2 + \psi_{23} \gamma_2 \gamma_3 + \psi_{31} \gamma_3 \gamma_1. \quad (1)$$

Dabei bedeutet γ_i den Molenbruch der Komponente i im ternären System, und die ψ_{ij} werden als Funktionen des Konzentrationsverhältnisses γ_i/γ_j angesehen; ihr Wert ist also durch das Verhältnis der Molenbrüche im zugehörigen binären System x_i/x_j gegeben. Dies ist die einzige Voraussetzung der beschriebenen Methode: Die Details der Wechselwirkung zwischen den Komponenten i und j sollen durch Zugabe der dritten Komponente nicht beeinflußt werden.

Damit kann Gl. (1) umgeschrieben werden:

$$\Delta G_z = (\Delta G_z)_{12}(1 - \gamma_3)^2 + (\Delta G_z)_{23}(1 - \gamma_1)^2 + (\Delta G_z)_{31}(1 - \gamma_2)^2. \quad (2)$$

Hier bedeuten die $(\Delta G_z)_{ij}$ die Werte der freien zusätzlichen Enthalpien der binären Systeme für dasselbe Konzentrationsverhältnis.

Die partiellen molaren Größen ergeben sich daraus in der geläufigen Weise:

$$RT \ln f_1 = RT (\ln f_1)_{12} (1 - \gamma_3) + RT (\ln f_1)_{31} (1 - \gamma_2) + \\ + \gamma_3 (1 - \gamma_3) (\Delta G_z)_{12} + \gamma_2 (1 - \gamma_2) (\Delta G_z)_{31} - (1 - \gamma_1)^2 (\Delta G_z)_{23}. \quad (3)$$

Die entsprechenden Funktionen für die anderen Komponenten ergeben sich durch zyklische Vertauschung der Indizes.

Es ist recht instruktiv, die Grenzwerte des Aktivitätskoeffizienten für unendliche Verdünnung, d. h. die Werte von $RT \ln f_1$ entlang der Dreieckseite 2—3 zu betrachten:

$$(RT \ln f_1)_{\gamma_1 \rightarrow 0} = x_2 RT (\ln f_1^\circ)_{12} + x_3 RT (\ln f_1^\circ)_{31} - (\Delta G_z)_{23}. \quad (4)$$

Je nach dem Vorzeichen von $(\Delta G_z)_{23}$ sind also die Werte von $RT \ln f_1$ an der Mitte der Dreieckseite 2—3 kleiner oder größer als der linearen Interpolation entspricht. Ist die Wechselwirkung im System 23 besonders stark (positiv oder negativ), so ist für $RT \ln f_1$ an der Mitte der Dreieckseite 2—3 sogar ein anderes Vorzeichen zu erwarten wie im übrigen Konzentrationsbereich.

⁴ L. Ebert, H. Tschauder, O. Fischer und F. Kohler, Mh. Chem. **81**, 551 (1950); L. Ebert, H. Tschauder und H. Wächter, Mh. Chem. **81**, 562 (1950); L. Ebert, H. Tschauder und F. Kohler, Mh. Chem. **82**, 63 (1951).

⁵ F. Kohler, J. Chem. Phys. **23**, 1398 (1955) benötigte zur Wiedergabe von Löslichkeitskurven beschränkt mischbarer Systeme mindestens Glieder bis zur sechsten Potenz in x_1 für die Funktion $\Delta G_z/(x_1 x_2)$.

Tabelle 1. Vergleich von berechneten und experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten im ternären System Methyläthylketon(1)—n-Heptan(2)—Toluol(3) (vgl. Anmerkung 1)

γ_1	γ_2	γ_3	$\frac{f_1}{M(1)}$	$\frac{f_1}{M(3)}$	$\frac{f_1}{\text{Gl. (3)}}$	$\frac{f_1}{\text{exp.}}$	$\frac{f_2}{M(1)}$	$\frac{f_2}{M(3)}$	$\frac{f_2}{\text{Gl. (3)}}$	$\frac{f_2}{\text{exp.}}$
0,743	0,225	0,032	1,08	1,09	1,08	1,07		1,92	1,92	1,91
0,588	0,346	0,066	1,18	1,20	1,20	1,18	1,53	1,53	1,55	1,54
0,658	0,196	0,146	1,11	1,09	1,11	1,08		1,85	1,82	1,79
0,514	0,379	0,107	1,25	1,26	1,26	1,25	1,40	1,44	1,44	1,45
0,499	0,154	0,347	1,15	1,15	1,15	1,13	1,57	1,69	1,65	1,71
0,482	0,149	0,369	1,15	1,15	1,16	1,14	1,56	1,69	1,63	1,68
0,282	0,477	0,241	1,50	1,51	1,51	1,52	1,15	1,22	1,20	1,12
0,350	0,113	0,537	1,20	1,22	1,21	1,20	1,48	1,59	1,52	1,62
0,241	0,289	0,470	1,40	1,42	1,40	1,42	1,23	1,32	1,27	1,31
0,208	0,506	0,286	1,62	1,65	1,63	1,65	1,10	1,16	1,14	1,16
0,394	0,431	0,175	1,36	1,38	1,37	1,38	1,25	1,31	1,30	1,31
0,183	0,301	0,516	1,48	1,52	1,47	1,50	1,20	1,27	1,23	1,26

$M(1)$ bedeutet eine Berechnung nach einer „3-Index-Gleichung“ nach Margules mit einer ternären Konstanten, $M(3)$ eine Berechnung nach einer „4-Index-Gleichung“ nach Margules mit drei ternären Konstanten.

Tab. 1 bringt einen Vergleich der Anwendung von Gl. (3) mit den üblichen analytischen Methoden am Beispiel des Systems Methyläthylketon—n-Heptan—Toluol^{1, 6}. Die Übereinstimmung zu den experimentellen Daten ist zweifellos innerhalb deren Fehlergrenze.

Es erscheint möglich, daß die Verwendung ternärer Konstanten bei den üblichen analytischen Ausdrücken nur durch die prinzipiellen Schwächen dieser Ausdrücke erforderlich gemacht wurde. In diesem Zusammenhang wäre ein Test von Gl. (4) mittels gaschromatographischer Methoden sehr wünschenswert.

Herrn Dr. H. Arnold danke ich für wertvolle Diskussionen.

⁶ H. H. Steinhauser und R. R. White, Ind. Engng. Chem. **41**, 2912 (1949).