

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

Von

Friedrich Kohler und G. H. Findenegg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1965)

Es wird der Gültigkeitsbereich einer früher<sup>1</sup> angegebenen Methode zur Berechnung der thermodynamischen Daten von ternären flüssigen Mischungen von Nichtelektrolyten aus den Daten der zugehörigen binären Systeme untersucht. Zunächst wird mit Hilfe des Zellmodells<sup>2</sup> gezeigt, daß kleine Größenunterschiede der Moleküle der drei Mischungspartner die Gültigkeit unserer Methode nicht beeinträchtigen. Kommen jedoch chemische Gleichgewichte in der Mischung vor, dann sind systematische Abweichungen zwischen den tatsächlichen ternären Daten und den Ergebnissen unseres Ansatzes zu erwarten. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch wenige ternäre Konstanten beschreiben.

Schließlich wird die Berechnungsmethode auf 9 in der Literatur<sup>3-10</sup> beschriebene ternäre Systeme angewendet.

<sup>1</sup> F. Kohler, *Mh. Chem.* **91**, 738 (1960).

<sup>2</sup> Vgl. vor allem: I. Prigogine und A. Bellemans, *Discuss. Faraday Soc.* **15**, 80 (1953), sowie F. Kohler, *Mh. Chem.* **88**, 857 (1957).

<sup>3</sup> W. J. Severns, Jr., A. Sesonske, R. H. Perry und R. L. Pigford, *Amer. Instit. Chem. Engrns. J.* **1**, 401 (1955).

<sup>4</sup> J. Griswold und S. Y. Wong, *Chem. Engng. Progr. Sympos. Series* **3**, 18 (1952).

<sup>5</sup> J. A. Gerster, T. S. Mertes und A. P. Colburn, *Ind. Engng. Chem.* **39**, 797 (1947).

<sup>6</sup> G. Scatchard und L. B. Ticknor, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3724 (1952).

<sup>7</sup> G. Kortüm und H.-J. Freier, *Chem.-Ing.-Techn.* **26**, 670 (1954).

<sup>8</sup> W. W. Udowenko und L. G. Fatkulina, *J. Fiz. Khim.* **26**, 5, 719 (1952); *Chem. Abstr.* **47**, 5748 (1953).

<sup>9</sup> C. P. Brown, A. R. Mathieson und J. C. J. Thynne, *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 4141.

<sup>10</sup> J. R. Goates, R. J. Sullivan und J. B. Ott, *J. Physic. Chem.* **63**, 589 (1959).

Bei zweien dieser Systeme ist die Mischungswärme die gegebene thermodynamische Größe, bei allen anderen Systemen die zusätzliche freie Mischungsenthalpie bzw. die Aktivitätskoeffizienten. In den meisten Fällen werden die experimentellen Daten durch unsere Berechnung recht gut wiedergegeben. Wo systematische Diskrepanzen auftreten, lassen sich diese in qualitativer Weise durch ganz spezifische Wechselwirkungen interpretieren.

In a previous paper<sup>1</sup> a method has been given for the calculation of thermodynamic data of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from the corresponding binaries. This method should be valid, if the energy interaction of a molecular contact is independent of the concentration of the other components in the surroundings. By employing the cell model<sup>2</sup> it has been shown in this paper, that the method of calculation should remain valid, though the molecules of the three components differ somewhat in size. But if chemical equilibria (like dimerization of one component, or complex formation in one of the binaries) occur, then the results calculated by our method will differ systematically from the actual ternary data. These differences cannot be characterized with a few ternary constants.

Finally the proposed method of calculation has been applied to 9 ternary systems described in the literature<sup>3-10</sup>.

In two systems the quantity of interest has been the heat of mixing, in all other cases the excess free enthalpy of mixing, and the activity coefficients, respectively. In most cases the results of our calculation fit the experimental data quite well. Any systematic discrepancies can be interpreted qualitatively in terms of additional specific interactions.

## I. Einleitung

Bezeichnet  $N_i$  die Zahl der Moleküle der Komponente  $i$ , so ist der Molenbruch  $\gamma_1$  in einer ternären Mischung gegeben durch

$$\gamma_1 = N_1/(N_1 + N_2 + N_3), \quad (1)$$

während das Konzentrationsverhältnis zweier Bestandteile durch

$$(x_1)_{12} = N_1/(N_1 + N_2) \quad (2)$$

bezeichnet werden soll. Wenn aus dem Zusammenhang verständlich ist, auf welches Paar von Bestandteilen sich  $x_1$  bezieht, so wird die Indizierung 12 im folgenden weggelassen.

Für die zusätzliche freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_z$  kann in einer binären Mischung geschrieben werden

$$\Delta G_z = \psi_{12} x_1 x_2. \quad (3)$$

Analoge Gleichungen gelten für andere thermodynamische Mischungsgrößen.

Dabei ist  $\psi_{12}$  im allgemeinen noch eine Funktion von  $x_1$ , welche am besten aus einer graphischen Auftragung der Meßwerte abzulesen ist, zuweilen jedoch auch analytisch dargestellt werden kann. Im Modellfall der regulären Mischungen<sup>11</sup> ist  $\psi_{12}$  direkt ein Maß, wieweit die Wechselwirkungsenergie eines ungleichen Molekülpaares von dem arithmetischen Mittel der Wechselwirkungsenergien gleichartiger Molekülpaare der beiden Komponenten abweicht.

Setzt man nun voraus, daß die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen  $i$  und  $j$  unabhängig ist von der Art der übrigen Nachbarn der beiden Moleküle (was im folgenden als „Fehlen ternärer Wechselwirkungen“ bezeichnet wird), so erhält man als Ansatz für ternäre Mischungen<sup>1</sup>:

$$\Delta G_z = \psi_{12} \gamma_1 \gamma_2 + \psi_{23} \gamma_2 \gamma_3 + \psi_{31} \gamma_3 \gamma_1. \quad (4)$$

was auch geschrieben werden kann

$$\Delta G_z = (\Delta G_z^{12})_{x_1} (1 - \gamma_3)^2 + (\Delta G_z^{23})_{x_2} (1 - \gamma_1)^2 + (\Delta G_z^{31})_{x_3} (1 - \gamma_2)^2 \quad (5)$$

Im nächsten Kapitel soll mit Hilfe des Zellmodells gezeigt werden, daß Größenunterschiede der Moleküle (solange diese nicht zu einer Änderung der Koordination Anlaß geben) die Gültigkeit der Gln. (4) bzw. (5) nicht beeinträchtigen.

*Van Aartsen*<sup>12</sup> hat Gl. (5) mit den entsprechenden Gleichungen verglichen, welche *Benedict*<sup>13</sup> bzw. *Redlich* und *Kister*<sup>14</sup> aufgestellt haben. Dabei zeigte er, daß sich der Ansatz von *Benedict* schreiben läßt:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & (\Delta G_z^{12})_{x_1} (1 - \gamma_3)^4 + (\Delta G_z^{23})_{x_2} (1 - \gamma_1)^4 + \\ & + (\Delta G_z^{31})_{x_3} (1 - \gamma_2)^4 + D' \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \end{aligned} \quad (6)$$

Alle ternären Wechselwirkungen sind hier in der Funktion  $D'$  zusammengefaßt, die nur in Ausnahmefällen als Konstante anzusehen ist. Den Ansatz von *Redlich* und *Kister* konnte *van Aartsen* folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & (\Delta G_z^{12})_{\gamma_2-\gamma_1} (1 - \gamma_3)^2 + (\Delta G_z^{23})_{\gamma_3-\gamma_2} (1 - \gamma_1)^2 + \\ & + (\Delta G_z^{31})_{\gamma_1-\gamma_3} (1 - \gamma_2)^2 + D'' \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \end{aligned} \quad (7)$$

Hier bezieht man die ternäre Größe nicht — wie bei Gln. (5) und (6) — auf die binären Größen bei demselben Konzentrationsverhältnis  $(x_i)_{ij}$ , sondern

<sup>11</sup> Vgl. *E. A. Guggenheim*, *Mixtures*. Oxford 1952.

<sup>12</sup> *J. J. van Aartsen*, Proefschrift, Techn. Hogeschool, Delft 1962.

<sup>13</sup> *M. Benedict*, *C. A. Johnson*, *E. Salomon* und *L. C. Rubin*, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **41**, 371 (1945).

<sup>14</sup> *O. Redlich* und *A. T. Kister*, *Ind. Engng. Chem.* **40**, 341 (1948).

auf jene binären Größen, welche man erhält, wenn man die dritte Komponente je zur Hälfte auf die beiden anderen Komponenten aufteilt.

Zur Vervollständigung sei hier noch die entsprechende Umformung für die *Margules*sche „3-Index-Gleichung“<sup>15</sup> angegeben:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & (\Delta G_z^{12})_{x_1} (1 - \gamma_3)^3 + (\Delta G_z^{23})_{x_2} (1 - \gamma_1)^3 + \\ & + (\Delta G_z^{31})_{x_3} (1 - \gamma_2)^3 + D''' \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Hierbei ist  $D'''$  zum Teil noch durch binäre Konstanten bestimmt, d. h.,  $D'''$  wird erst Null für einen bestimmten Wert der sogenannten ternären Konstanten.

*Van Aartsen*<sup>12</sup> hat vorgeschlagen, in Gl. (5) noch einen Term  $D \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$  hinzuzufügen, so daß man an Stelle von Gl. (5) erhält

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & (\Delta G_z^{12})_{x_1} (1 - \gamma_3)^2 + (\Delta G_z^{23})_{x_2} (1 - \gamma_1)^2 + \\ & + (\Delta G_z^{31})_{x_3} (1 - \gamma_2)^2 + D \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \end{aligned} \quad (9)$$

*Van Aartsen* setzte an:

$$D = d_0 + d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_3. \quad (10)$$

Dennoch konnte er das ternäre System Wasser—Tetrachlorkohlenstoff—Tributylphosphat nicht mit befriedigender Annäherung darstellen. Er führte das auf den Umstand zurück, daß Wasser aus mehreren Molekülsorten aufgebaut ist. Um dieses Argument zu prüfen, werden wir in Kap. III einerseits den Fall der Dimerisation einer Komponente in einer sonst idealen ternären Mischung, andererseits den Fall einer Verbindungsbildung zwischen zwei Komponenten in einer sonst idealen ternären Mischung diskutieren. Es wird dort gezeigt, daß die variierenden Molekülzahlen der Spezies in diesen Fällen tatsächlich Abweichungen von Gl. (5) bedingen, und daß der Ansatz (10) zur Wiedergabe der Abweichungen nicht ausreicht.

Schließlich wird in Kap. IV der Ansatz (9) auf einige ternäre Systeme angewendet, und die Ergebnisse werden mit experimentellen Daten der Literatur verglichen. Dabei wird vor allem untersucht, wieweit in realen Systemen eine Funktion  $D$  zur Wiedergabe zusätzlicher Wechselwirkungen benötigt wird, und ob sich ein einfacher Ansatz dafür finden läßt.

## II. Zellmodell für ternäre Mischungen

Die Berechnungen nach dem Zellmodell für binäre Mischungen<sup>2</sup> sind von folgender Gleichung für die zusätzliche *Helmholtz*sche freie Mischungsenthalpie ausgegangen

<sup>15</sup> Vgl. *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, *Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten*, Berlin 1952, S. 179, Gl. (149).

$$\Delta F_z = -RT \left\{ x_a \ln \frac{\Psi_a}{\Psi_{aa}} + x_b \ln \frac{\Psi_b}{\Psi_{bb}} \right\} + \frac{N_L}{2} \left\{ x_a [\psi_a(0) - \psi_{aa}(0)] + x_b [\psi_b(0) - \psi_{bb}(0)] \right\}. \quad (11)$$

Hierbei bedeutet  $x_i$  den Molenbruch der Komponente  $i$ ,  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl,  $\Psi$  das freie Volumen und  $\psi(0)$  die potentielle Energie des Moleküls, letztere, wenn sich das Molekül im Mittelpunkt seiner Zelle befindet. Der Index  $a$  bezieht sich auf eine von einem  $A$ -Molekül besetzte Zelle in der Mischung, der Index  $aa$  auf eine solche im Reinstoff, die also nur von  $A$ -Molekülen umgeben ist.

Nähert man nun den Potentialverlauf innerhalb einer Zelle durch ein Kastenpotential an, setzt für die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie ein 6—12er Gesetz ein und nimmt bei der Energieberechnung an, daß sich die Moleküle im Zellmittelpunkt befinden, so erhält man

$$\begin{aligned} \psi_{aa}(0) &= \Lambda_{aa} (-2,409 \alpha_{aa} + 1,011 \alpha_{aa}^2) \\ \psi_a(0) &= -2,409 \alpha_a (x_a \Lambda_{aa} + x_b \Lambda_{ab} \lambda) + 1,011 \alpha_a^2 (x_a \Lambda_{aa} + \\ &\quad + x_b \Lambda_{ab} \lambda^2) \end{aligned} \quad (12 a)$$

$$\psi_b(0) = -2,409 \alpha_b (x_a \Lambda_{ab} \mu + x_b \Lambda_{bb}) + 1,011 \alpha_b^2 (x_a \Lambda_{ab} \mu^2 + x_b \Lambda_{bb}).$$

Hierin sind die Koeffizienten von Anziehungs- und Abstoßungsterm des Paarpotentials durch die Koordinaten des Minimums, also den Gleichgewichtsabstand  $R_{ij}$  für tiefe Temperaturen und die zugehörige Energie  $w_{ij}$  für das Molekülpaar  $ij$ , ausgedrückt. Und zwar ist  $\Lambda_{ij} = z |w_{ij}|$  gesetzt, wo  $z$  die Zahl der nächsten Nachbarn bedeutet. Die nichtnächsten Nachbarn sind durch die Abweichungen der Koeffizienten in Gl. (12 a) von den Werten 2 bzw. 1 berücksichtigt. Ferner ist die Abkürzung  $\alpha_i = (R_{ii}/a_i)^6$  eingeführt, wo  $\alpha_i$  der durchschnittliche Abstand zur nächsten Nachbarschale eines Moleküls der Sorte  $i$  ist. Diese Größe variiert im allgemeinen mit der Zusammensetzung der Mischung, so daß eine spezielle Indizierung für den Reinstoff zweckmäßig ist.

Schließlich sind noch die Abkürzungen  $\lambda = (R_{ab}/R_{aa})^6$  und  $\mu = (R_{ab}/R_{bb})^6$  verwendet worden. Mit denselben Abkürzungen erhält man für die freien Volumina

$$\begin{aligned} \Psi_{aa} &= \frac{4 \pi R_{aa}^3}{3 \sqrt{\alpha_{aa}}} [1 - (\alpha_{aa}/2)^{1/6}]^3 \\ \Psi_a &= \frac{4 \pi R_{aa}^3}{3 \sqrt{\alpha_a}} [1 - (\alpha_a/2)^{1/6} (x_a + x_b \lambda^{1/6})]^3 \\ \Psi_b &= \frac{4 \pi R_{bb}^3}{3 \sqrt{\alpha_b}} [1 - (\alpha_b/2)^{1/6} (x_a \mu^{1/6} + x_b)]^3. \end{aligned} \quad (12 b)$$

Bei Reinstoffen läßt sich  $\alpha_{ii}$  mit Hilfe der Zustandsgleichung durch  $\Lambda_{ii}$  und die Temperatur ausdrücken. Da nur Mischungsprozesse bei niedrigem Druck betrachtet werden sollen, ist es eine gute Näherung, die Zustandsgleichung für den Druck Null zu spezialisieren. Man gewinnt dann  $\alpha_{aa}$  aus der Gleichung

$$\frac{\partial F_a}{\partial V} = 0 = \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_{aa}} = \frac{\partial}{\partial \alpha_{aa}} \left[ \frac{\psi_{aa}(0)}{2kT} - \ln \Psi_{aa} \right]. \quad (13)$$

Bei Mischungen sind zwei Parameter,  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$ , zu ermitteln. Als Bedingungsgleichungen dienen hier die Zustandsgleichung für den Druck Null und eine Minimalbedingung für die freie Energie der Mischung:

$$\frac{\partial F_{Mi}}{\partial V} = 0 \quad \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_b} \right)_{V,T} = 0$$

Es kann gezeigt werden, daß diese beiden Bedingungen äquivalent sind zu

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_a} \right)_{\alpha_b, T} = 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \left[ \frac{\psi_a(0)}{2kT} - \ln \Psi_a \right] \\ \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_b} \right)_{\alpha_a, T} = 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_b} \left[ \frac{\psi_b(0)}{2kT} - \ln \Psi_b \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Einsetzen der so ermittelten Parameter  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$  in Gl. (12 a) und (12 b) und Einsetzen dieser Größen in Gl. (11) ergibt die zusätzliche freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_z$  für einen bei dem Druck Null ablaufenden Mischungsprozeß. Will man bei der Durchführung dieser Operationen zu einigermaßen einfachen und analytischen Ausdrücken kommen, so ist die Einführung von Näherungen unerlässlich. Einerseits werden die Zustandsgleichungen durch eine lineare Beziehung zwischen den  $\alpha_i$  und  $T$  angenähert, indem die  $\alpha_i$  durch ihre Abweichung vom Wert  $\alpha = 0,95$  ausgedrückt werden ( $\alpha_i = 0,95 - \varepsilon_i$ ); höhere Potenzen von  $\varepsilon_i$  werden vernachlässigt. Andererseits werden die (kleinen) Größen

$$\begin{aligned} \rho &= (R_{bb} - R_{aa})/R_{aa} \\ \delta &= (\Lambda_{bb} - \Lambda_{aa})/\Lambda_{aa} \\ \Theta &= [\Lambda_{ab} - (\Lambda_{aa} + \Lambda_{bb})/2]/\Lambda_{aa} \end{aligned} \quad (15)$$

eingeführt, die  $\Psi_i$  und  $\psi_i(0)$  nach diesen Größen entwickelt und Terme von dritter und höherer Ordnung vernachlässigt. Damit erhält man<sup>16</sup>

<sup>16</sup> In der ursprünglichen Ableitung von Gl. (16) (siehe<sup>2</sup>) wurde ein quadratischer Term übersehen. Daher wurden dort, bes. in den zu  $T^2$  proportionalen Termen, andere Koeffizienten angegeben. Die sich aus der Korrektur ergebende Änderung ist numerisch unbedeutend.

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & x_a x_b \{0,7174 N_L (\Lambda_{aa} + \Lambda_{bb} - 2 \Lambda_{ab}) + N_L \Lambda_{ab} [6,3727 \rho^2 - \\ & - 0,0044 \rho \theta (x_a - x_b) - 0,0022 \rho \delta]\} - RT x_a x_b \{62,0454 \rho^2 + \\ & + 15,9415 \rho \theta (x_a - x_b) + 7,9708 \rho \delta\} + \\ & + \frac{(RT)^2}{N_L \Lambda_{ab}} x_a x_b \{10,0250 (2 \theta + \theta^2 + 0,75 \delta^2 - 2 x_b \theta \delta) - \\ & - 38,6343 \rho^2 + 43,7442 \rho \theta (x_a - x_b) + 21,8721 \rho \delta\} \end{aligned} \quad (16)$$

Die Erweiterung dieses Formalismus für ternäre Mischungen bereitet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Der Gl. (11) entsprechende Ansatz ist

$$\begin{aligned} \Delta F_z = & - RT \left\{ \gamma_a \ln \frac{\Psi_a^r}{\Psi_{aa}^r} + \gamma_b \ln \frac{\Psi_b^r}{\Psi_{bb}^r} + \gamma_c \ln \frac{\Psi_c^r}{\Psi_{cc}^r} \right\} + \\ & + \frac{N_L}{2} \{ \gamma_a [\psi_a(0) - \psi_{aa}(0)] + \gamma_b [\psi_b(0) - \psi_{bb}(0)] + \gamma_c [\psi_c(0) - \psi_{cc}(0)] \} \end{aligned} \quad (11')$$

Die potentiellen Energien und freien Volumina der einzelnen Molekülsorten in der Mischung sind

$$\begin{aligned} \psi_a(0) = & - 2,409 \alpha_a (\gamma_a \Lambda_{aa} + \gamma_b \Lambda_{ab} \lambda_{12} + \gamma_c \Lambda_{ac} \lambda_{13}) + \\ & + 1,011 \alpha_a^2 (\gamma_a \Lambda_{aa} + \gamma_b \Lambda_{ab} \lambda_{12}^2 + \gamma_c \Lambda_{ac} \lambda_{13}^2) \\ \psi_b(0) = & - 2,409 \alpha_b (\gamma_a \Lambda_{ab} \mu_{12} + \gamma_b \Lambda_{bb} + \gamma_c \Lambda_{bc} \lambda_{23}) + \\ & + 1,011 \alpha_b^2 (\gamma_a \Lambda_{ab} \mu_{12}^2 + \gamma_b \Lambda_{bb} + \gamma_c \Lambda_{bc} \lambda_{23}^2) \end{aligned} \quad (12 \text{ a}')$$

$$\begin{aligned} \psi_c(0) = & - 2,409 \alpha_c (\gamma_a \Lambda_{ac} \mu_{13} + \gamma_b \Lambda_{bc} \mu_{23} + \gamma_c \Lambda_{cc}) + \\ & + 1,011 \alpha_c^2 (\gamma_a \Lambda_{ac} \mu_{13}^2 + \gamma_b \Lambda_{bc} \mu_{23}^2 + \gamma_c \Lambda_{cc}) \end{aligned}$$

$$\Psi_a^r = \frac{4 \pi R_{aa}^3}{3 \sqrt{\alpha_a}} [1 - (\alpha_a/2)^{1/6} (\gamma_a + \gamma_b \lambda_{12}^{1/6} + \gamma_c \lambda_{13}^{1/6})]^3$$

$$\Psi_b^r = \frac{4 \pi R_{bb}^3}{3 \sqrt{\alpha_b}} [1 - (\alpha_b/2)^{1/6} (\gamma_a \mu_{12}^{1/6} + \gamma_b + \gamma_c \lambda_{23}^{1/6})]^3 \quad (12 \text{ b}')$$

$$\Psi_c^r = \frac{4 \pi R_{cc}^3}{3 \sqrt{\alpha_c}} [1 - (\alpha_c/2)^{1/6} (\gamma_a \mu_{13}^{1/6} + \gamma_b \mu_{23}^{1/6} + \gamma_c)]^3.$$

Die Abkürzungen  $\lambda$  und  $\mu$  sind entsprechend den zugehörigen binären Systemen indiziert worden. In den Gln. (12') sind nun drei Parameter,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  und  $\alpha_c$ , zu ermitteln. Als Bedingungsgleichungen dienen wieder die Zustandsgleichung für den Druck Null und Minimalbedingungen für die freie Energie der Mischung:

$$\frac{\partial F_{Mi}}{\partial V} = 0 \quad \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_b} \right)_{V,T} = 0 \quad \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_c} \right)_{V,T} = 0.$$

Diese drei Bedingungen sind äquivalent zu

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_a} \right)_{\alpha_b, \alpha_c, T} = 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \left[ \frac{\psi_a(0)}{2kT} - \ln \Psi_a \right] \\ \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_b} \right)_{\alpha_a, \alpha_c, T} = 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_b} \left[ \frac{\psi_b(0)}{2kT} - \ln \Psi_b \right] \\ \left( \frac{\partial F_{Mi}}{\partial \alpha_c} \right)_{\alpha_a, \alpha_b, T} = 0 &= \frac{\partial}{\partial \alpha_c} \left[ \frac{\psi_c(0)}{2kT} - \ln \Psi_c \right]. \end{aligned} \quad (14')$$

Näherungsweise Auflösung dieser Gleichungen für die  $\alpha_i$ , Einsetzen in Gln. (12') und (11') und die Entwicklung nach den  $\rho$ ,  $\Theta$  und  $\delta$ , die wieder entsprechend den zugehörigen binären Systemen indiziert werden, liefert:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = (\Delta G_z^{ab})_{x_a} (1 - \gamma_c)^2 + (\Delta G_z^{bc})_{x_b} (1 - \gamma_a)^2 + (\Delta G_z^{ac})_{x_c} (1 - \gamma_b)^2 + \\ + \gamma_a \gamma_b \gamma_c \left[ 0,0044 N_L \Lambda + 15,9415 RT - 43,7442 \frac{(RT)^2}{N_L \Lambda} \right] \varphi(\rho, \Theta) - \\ - \gamma_a \gamma_b \gamma_c 10,0250 \frac{(RT)^2}{N_L \Lambda} \varphi(\delta, \Theta). \end{aligned} \quad (16')$$

Dabei ist  $\Lambda = (\Lambda_{aa} + \Lambda_{bb} + \Lambda_{cc})/3$ , die Abkürzungen  $\varphi(\rho, \varphi(\delta, \Theta)$  bedeuten folgende Kombinationen kleiner Größen:

$$\begin{aligned} \varphi(\rho, \Theta) &= \rho_{12} [\Theta_{13} - \Theta_{23} + \Theta_{12} (x_a - x_b)] + \rho_{23} [\Theta_{12} - \Theta_{13} + \Theta_{23} + \\ &\quad + \Theta_{23} (x_b - x_c)] + \rho_{13} [\Theta_{12} - \Theta_{23} + \Theta_{13} (x_a - x_c)] \quad (17) \\ \varphi(\delta, \Theta) &= \Theta_{12} (-\Theta_{12} + 2\Theta_{13} + 2\delta_{13} - 2x_b \delta_{12}) + \Theta_{23} (-\Theta_{23} + \\ &\quad + 2\Theta_{12} - 2\delta_{12} - 2x_c \delta_{23}) + \Theta_{13} (-\Theta_{13} + 2\Theta_{23} - 2\delta_{23} + \\ &\quad + 2x_a \delta_{13}). \end{aligned}$$

Nun ist  $\Theta$  um eine Ordnung kleiner als  $\rho$  und  $\delta$ , wie man erkennt, wenn man z. B. für  $\Lambda_{ab}$  den speziellen Ansatz  $\Lambda_{ab} = (\Lambda_{aa} \Lambda_{bb})^{1/2}$  macht; dann wird nämlich:

$$\Theta = -\delta^2/8.$$

Die Ausdrücke (17) sind daher Kombinationen von kleinen Größen dritter Ordnung. Dazu kommt, daß die Koeffizienten von  $\varphi(\rho, \Theta)$  und  $\varphi(\delta, \Theta)$  sehr klein sind, wie man einsieht, wenn man  $RT/(N_L \Lambda) \approx 0,05$  setzt und die Koeffizienten mit den führenden Termen von Gl. (16) vergleicht. Daher sind die Terme in Gl. (16'), welche mit  $\gamma_a \gamma_b \gamma_c$  gehen, vernachlässigbar klein, und Gl. (16') geht in Gl. (5) über.



### III. Dimerisation bzw. Verbindungsbildung in sonst idealen ternären Mischungen

Die Berechnung der zusätzlichen freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_z$  einer ternären Mischung, deren Abweichung vom idealen Verhalten ausschließlich durch (1) Dimerisation der Komponente  $C$  oder durch (2) Bil-

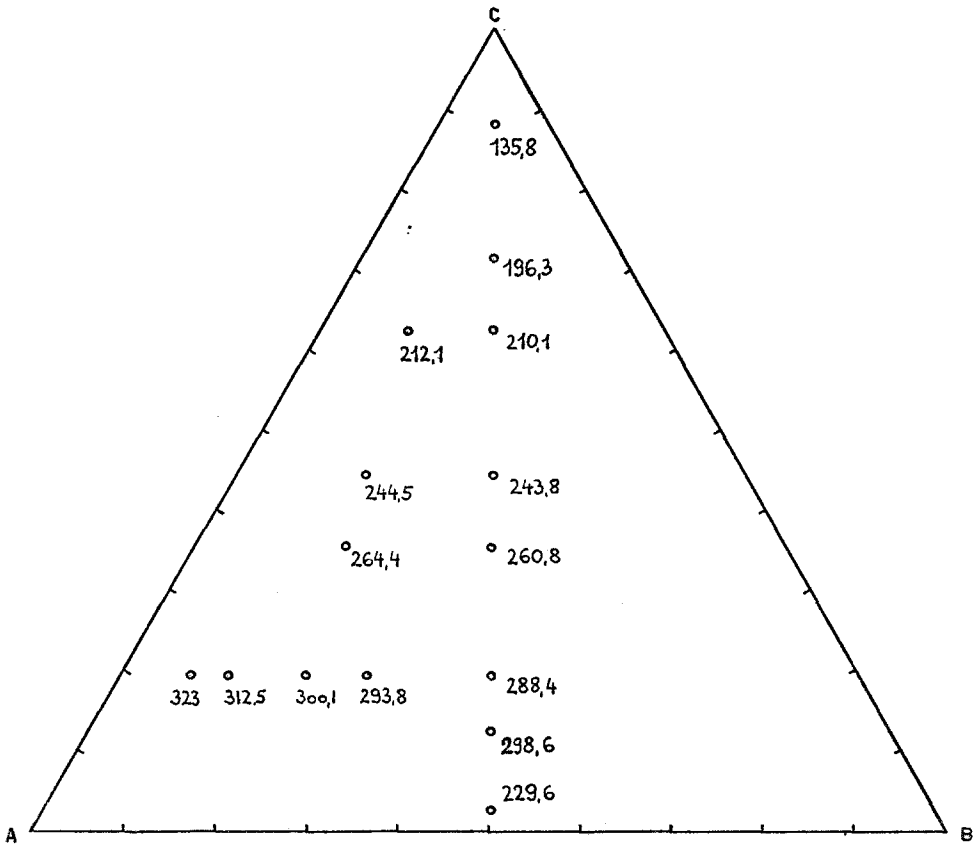


Abb. 1. Die Funktion  $D$  eines ternären Systems, dessen Abweichung vom idealen Verhalten ausschließlich durch Dimerisation von  $C$  bestimmt ist ( $K_D = 10$ );  $D$ -Werte in cal/mol

dung der Verbindung  $AB$  bestimmt sein soll, erfolgt vollkommen analog zu dem von *Rushbrooke*<sup>17</sup> diskutierten Fall der Dimerisation in einer sonst idealen binären Mischung. Es wird ein quasikristallines Flüssigkeitsmodell zugrundegelegt und angenommen, daß die Moleküle  $C_2$  bzw.  $AB$  mit den übrigen Molekülen der Mischungspartner soweit nach Größe und Gestalt

<sup>17</sup> *G. S. Rushbrooke*, *Introduct. to Statist. Mechanics*, Oxford 1949, S. 230ff.

übereinstimmen, daß sie nur einen Gitterplatz einnehmen und keine Gitterstörungen verursachen. In der Dampfphase sollen nur dissoziierte Partikel vorkommen.

Bestimmend für die Abweichungen vom idealen Verhalten ist hier der Unterschied zwischen der Molzahl der Spezies und der Molzahl der Komponenten. Bezeichnet man die Zahl der Moleküle der Komponenten mit  $M_A$ ,  $M_B$  und  $M_C$ , die Zahl der Moleküle der Spezies (monomeres  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , Verbindung  $AB$  bzw. dimeres  $C$ ) mit  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$ ,  $M_{ab}$  und  $M_{cc}$ , so ist z. B. im Falle (1) der Molenbruch der Spezies  $a$  gegeben durch

$$\zeta_a = M_a / (M_a + M_b + M_c + M_{cc}) \quad (18)$$

während der Molenbruch der Komponente  $A$  gegeben ist durch

$$\gamma_A = M_A / (M_A + M_B + M_C) \quad (18')$$

Ferner bestehen im Falle (1) die Bedingungen

$$M_A = M_a \quad M_B = M_b \quad M_C = M_c + 2 M_{cc} \quad (19)$$

und im Falle (2) die Beziehungen

$$M_A = M_a + M_{ab} \quad M_B = M_b + M_{ab} \quad M_C = M_c \quad (20)$$

Im Falle (1) erhält man für die Aktivitätskoeffizienten

$$f_A = \zeta_a / \gamma_A \quad f_B = \zeta_b / \gamma_B \quad f_C = \zeta_c / (\gamma_C \zeta_c^\circ) \quad (21)$$

Dabei ist  $\zeta_c^\circ$  der Molenbruch der monomeren Spezies in der reinen Komponente  $C$ . Die Beziehungen (21) liefern für  $\Delta G_z$  die Gleichung

$$\Delta G_z = RT \{ \ln(1 + \zeta_{cc}) - \gamma_C \ln[\zeta_c^\circ (1 + 2 \zeta_c K_D)] \} \quad (22)$$

Gl. (22) gilt ebenso für die binären Mischungen  $AC$  und  $BC$ , nur daß dort  $\gamma_C$  in  $x_C$  übergeht [siehe Gl. (1) und Gl. (2)].  $\Delta G_z$  für die binäre Mischung  $AB$  ist Null. Bildet man nun  $\Delta G_z$  der ternären Mischung einerseits nach Gl. (22), andererseits aus den  $\Delta G_z$ -Werten der binären Mischungen nach Gl. (5), so zeigt die Differenz an, wie groß jeweils der Term  $D \gamma_A \gamma_B \gamma_C$  der Gl. (9) sein müßte. Deswegen wird in Tab. 1 und Abb. 1 die Größe

$$D = [\Delta G_z(22) - \Delta G_z(5)] / (\gamma_A \gamma_B \gamma_C)$$

als Funktion der Zusammensetzung des ternären Systems angegeben, u. zw. für eine Dimerisationskonstante  $K_D = \zeta_{cc} / \zeta_c^2 = 10$ .  $\Delta G_z$  des ternären Systems ist natürlich positiv, die Berechnung nach Gl. (5) gibt die positiven Abweichungen vom idealen Verhalten bis zu 12% zu gering an. Wie vor allem aus Abb. 1 hervorgeht, läßt sich die Größe  $D$  nicht durch eine ebene Fläche darstellen; d. h., der Ansatz (10) für  $D$  ist ungenügend.

Tabelle 1. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) für den Fall der Dimerisation von  $C$  ( $K_D = 10$ ) in einer sonst idealen Mischung

$\gamma_C$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 1$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 3$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 7$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 11$
0,0279	229,6			
0,0709	280,9			
0,1274	298,6	308,0		
0,1955	288,4	300,1	312,5	323,3
0,2727	277,5	279,9		
0,3566	260,8	264,4		
0,4448	243,8	244,5		
0,5350	227,3	227,4		
0,6254	210,1	212,1		
0,7142	196,3	194,4		
0,8005	176,3	178,1		
0,8832	135,8	138,8		

Im Falle (2) erhält man für die Aktivitätskoeffizienten

$$f_A = \zeta_a/\gamma_A \quad f_B = \zeta_b/\gamma_B \quad f_C = \zeta_c/\gamma_C. \quad (23)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante für die Verbindungsbildung  $K_V = \zeta_{ab}/(\zeta_a \zeta_b)$  kann man daraus ableiten

$$\Delta G_z = RT \{ \ln(1 + \zeta_{ab}) - \gamma_A \ln(1 + \zeta_b K_V) - \gamma_B \ln(1 + \zeta_a K_V) \} \quad (24)$$

Gl. (24) gilt für das ternäre System ebenso wie für das binäre System  $AB$ , nur daß statt  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  dort  $x_A$  und  $x_B$  geschrieben werden muß.  $\Delta G_z$  für die binären Systeme  $AC$  und  $BC$  ist Null. In Tab. 2 und Abb. 2 wird wieder die Größe

$$D = [\Delta G_z(24) - \Delta G_z(5)]/(\gamma_A \gamma_B \gamma_C)$$

als Funktion der Zusammensetzung der ternären Mischung angegeben, u. zw. für  $K_V = 10$ . Hier ist  $\Delta G_z$  des ternären Systems negativ, die Be-

Tabelle 2. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) für den Fall der Verbindungsbildung  $AB$  ( $K_V = 10$ ) in einer sonst idealen Mischung

$\gamma_C$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 1$	$\gamma_C$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 3$	$\gamma_C$	$D$ für $\gamma_A/\gamma_B = 9$
0,1429	— 903	0,0968	— 957	0,0931	— 960
0,2878	— 1029	0,2596	— 1086	0,3069	— 1147
0,3878	— 1136	0,3858	— 1225	0,4175	— 1282
0,5386	— 1350	0,4631	— 1330	0,5306	— 1463
0,5879	— 1444	0,5289	— 1433	0,6460	— 1748
0,6364	— 1543	0,6347	— 1649	0,7638	— 2109
0,7293	— 1805	0,7270	— 1896		
0,8537	— 2355	0,8431	— 2424		
0,9227	— 2895				

rechnung nach Gl. (5) gibt die negativen Abweichungen vom idealen Verhalten bis zu 60% zu gering an. Wie man aus Abb. 2 ersieht, läßt sich die Größe  $D$  wiederum nicht durch eine ebene Fläche darstellen. Der Ansatz (10) für  $D$  ist daher ungenügend.

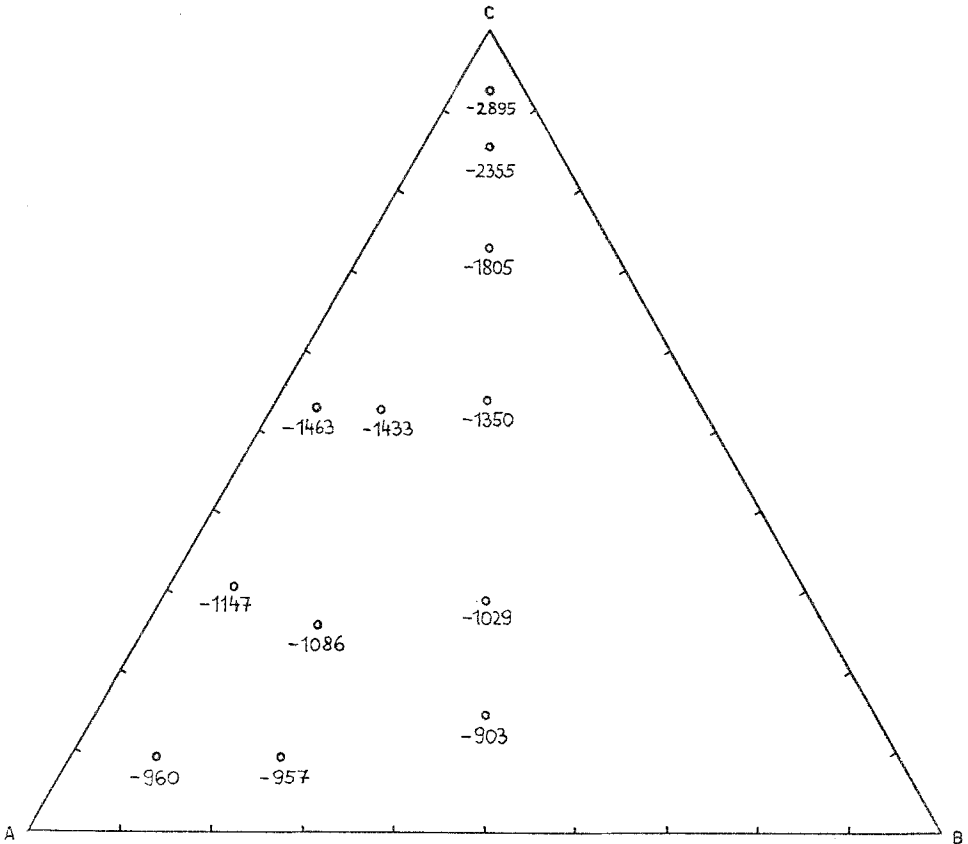


Abb. 2. Die Funktion  $D$  eines ternären Systems, dessen Abweichung vom idealen Verhalten ausschließlich durch Verbindungsbildung  $AB$  bestimmt ist ( $K_{\gamma} = 10$ ):  $D$ -Werte in cal/mol

#### IV. Spezielle ternäre Systeme

Die Anwendung des Zellmodells auf einfache ternäre Mischungen ergibt, daß Gl. (5) in solchen Fällen in guter Näherung erfüllt ist; d. h., der durch  $D$  charakterisierte ternäre Term der Gl. (9) kann Null gesetzt werden. Im Falle der Bildung verschiedener Molekülsorten (Dimerisation, Verbindungsbildung) ergibt sich jedoch für  $D$  eine komplizierte Funktion, so daß ein empirischer Ansatz für  $D$  kaum gerechtfertigt erscheint. Nun soll an Hand von experimentell untersuchten ternären Mischungen ge-

prüft werden, wieweit echte ternäre Wechselwirkungen vorkommen, d. h. Wechselwirkungen, welche durch einen einfachen Ausdruck für  $D$  zu beschreiben sind.

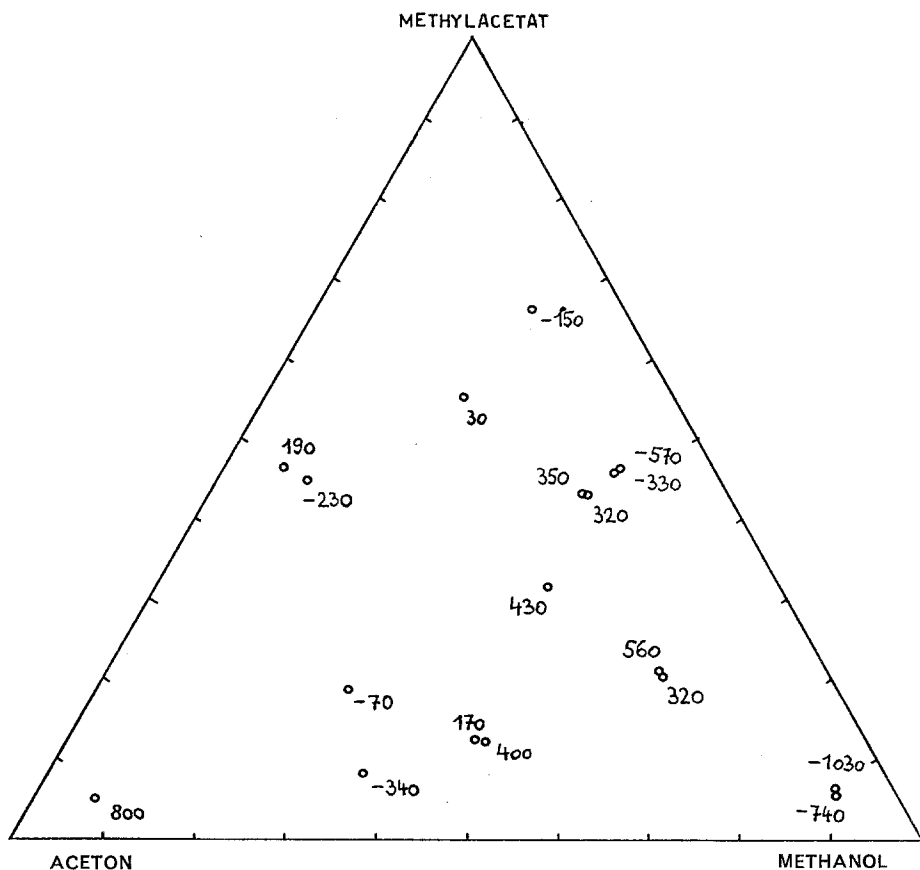


Abb. 3. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Aceton—Methanol—Methylacetat ( $50^{\circ}\text{C}$ )

In den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen wird deswegen wieder die Größe  $D$

$$D = [\Delta G_z(\text{exp.}) - \Delta G_z(5)] / (\gamma_A \gamma_B \gamma_C)$$

für verschiedene Zusammensetzungen der ternären Mischungen angegeben. Es ist klar, daß experimentelle Bestimmungen in ternären Systemen mit erheblichen Fehlern behaftet sein können. Um die Größenordnung von unsystematischen Fehlern anzudeuten, wurden nach Möglichkeit bei jedem System einige Werte für eng benachbarte Konzentrationen angegeben. Besonders groß können die prozentuellen experimentellen Fehler an den Rändern des Konzentrationsgebietes werden. Dort

sind daher die angegebenen  $D$ -Werte besonders unsicher. In manchen Fällen zeigen sich starke Abweichungen von der der Gl. (5) entsprechenden Berechnung nur in dem Aktivitätskoeffizienten einer Komponente, während die  $D$ -Werte klein bleiben. Solche Fälle, wo die thermodynamische Konsistenz der Messung fragwürdig ist, sind in den Tabellen eigens vermerkt.

Tabelle 3. Das System Aceton(1)—Methanol(2)—Methylacetat (50° C). Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_2$ (exp)	$\Delta G_2$ (5)	$\Delta$	$D$
0,066	0,872	0,062	57,8	61,5	--- 3,7	--- 1030
0,065	0,875	0,060	57,6	60,1	--- 2,5	--- 740
0,577	0,342	0,081	90,0	95,5	--- 5,5	--- 340
0,883	0,067	0,050	26,5	24,1	2,4	800
0,421	0,457	0,122	118,2	108,8	9,4	400
0,434	0,442	0,124	112,9	108,8	4,1	170
0,539	0,273	0,188	94,0	96,1	--- 2,1	--- 70
0,184	0,610	0,206	128,0	120,6	7,4	320
0,185	0,605	0,210	134,0	121,9	13,1	560
0,256	0,428	0,316	142,2	127,2	15,0	430
			$(f_2 = 1,45) (f_2 = 1,26)$			
0,102	0,433	0,465	134,3	146,0	--- 11,7	--- 570
0,110	0,430	0,460	137,4	144,7	--- 7,3	--- 330
0,159	0,411	0,430	146,9	138,0	8,9	320
			$(f_2 = 1,53) (f_2 = 1,33)$			
0,160	0,410	0,430	147,8	138,0	9,8	350
			$(f_2 = 1,54) (f_2 = 1,33)$			
0,454	0,097	0,449	56,2	60,7	--- 4,5	--- 230
0,472	0,063	0,465	49,9	47,3	2,6	190
0,232	0,215	0,553	104,8	103,9	0,9	30
0,101	0,235	0,664	110,7	113,0	--- 2,3	--- 150

1. Das System Aceton—Methanol—Methylacetat (50° C)<sup>3</sup>. Vgl. dazu Tab. 3 und Abb. 3. Da Methanol zu einem gewissen Grad assoziiert ist, würde man einen Verlauf der  $D$ -Werte ähnlich wie in Abb. 1 erwarten. Doch ist innerhalb der Meßgenauigkeit nichts davon zu bemerken; es erscheint nicht gerechtfertigt,  $D$  als von Null verschieden anzusetzen. Bei drei Punkten liegen die experimentellen Werte für die Aktivitätskoeffizienten von Methanol wesentlich höher als die entsprechend Gl. (5) berechneten. Diese drei Fälle sind in Tab. 3 vermerkt, da die zugehörigen  $D$ -Werte fragwürdig sind.

2. Das System Aceton—Methanol—Chloroform (50° C)<sup>3</sup>. Vgl. dazu Tab. 4 und Abb. 4. Dieses System ist dadurch ausgezeichnet, daß zwei binäre Systeme positive Azeotrope besitzen, während Aceton—Chloroform ein negatives Azeotrop hat. Dementsprechend würde man erwarten, daß das ternäre System hauptsächlich von der Tendenz zur Ver-

bindungsbildung zwischen Aceton und Chloroform beherrscht ist. Tatsächlich überwiegt bei den  $D$ -Werten eine negative Tendenz, doch fehlt im Detail jegliche Parallelität zu Abb. 2. Starke Abweichungen der experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten von den entsprechend Gl. (5)

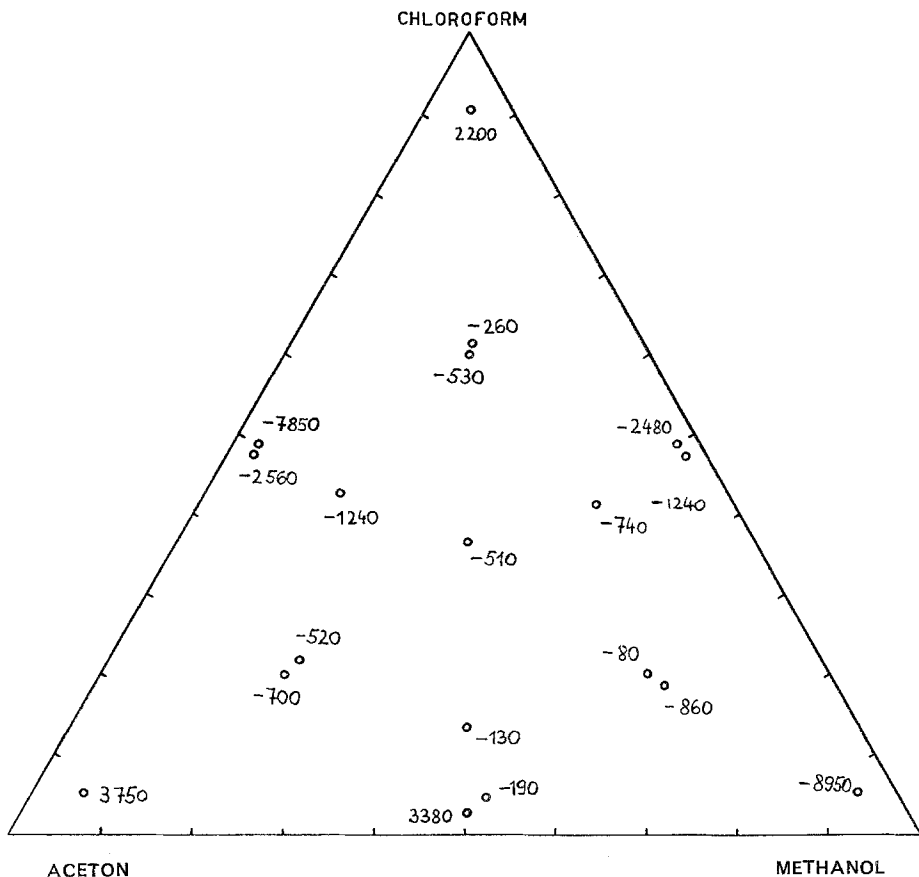


Abb. 4. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Aceton—Methanol—Chloroform ( $50^\circ\text{C}$ )

berechneten zeigen sich nur für die jeweilige Komponente an der ihrem Eckpunkt gegenüberliegenden Dreiecksseite. Zur Illustration sind diese Abweichungen in Tab. 4 vermerkt. Bei diesem System erscheint ein Ansatz  $D = \text{const.} = -500$  cal/mol sinnvoll, solange man wegen der mangelnden Genauigkeit der experimentellen Meßwerte keine Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  machen kann.

3. Das System Aceton—Methanol—Wasser ( $100^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>. Vgl. dazu Tab. 5 und Abb. 5. Obwohl Wasser und in schwächerem Maße auch Methanol zu den assoziierten Flüssigkeiten zählen, läßt sich kein zu Abb. 1 paralleles

Verhalten feststellen. Wesentliche Abweichungen der experimentellen Aktivitätskoeffizienten von den entsprechend Gl. (5) berechneten zeigen sich nur für Methanol, wenn diese Komponente verdünnt in Wasser—Aceton-Mischungen vorliegt. Entsprechende Vermerke finden sich in Tab. 5. Die zugehörigen Punkte müssen mit Vorsicht beurteilt werden. Eine Ver-

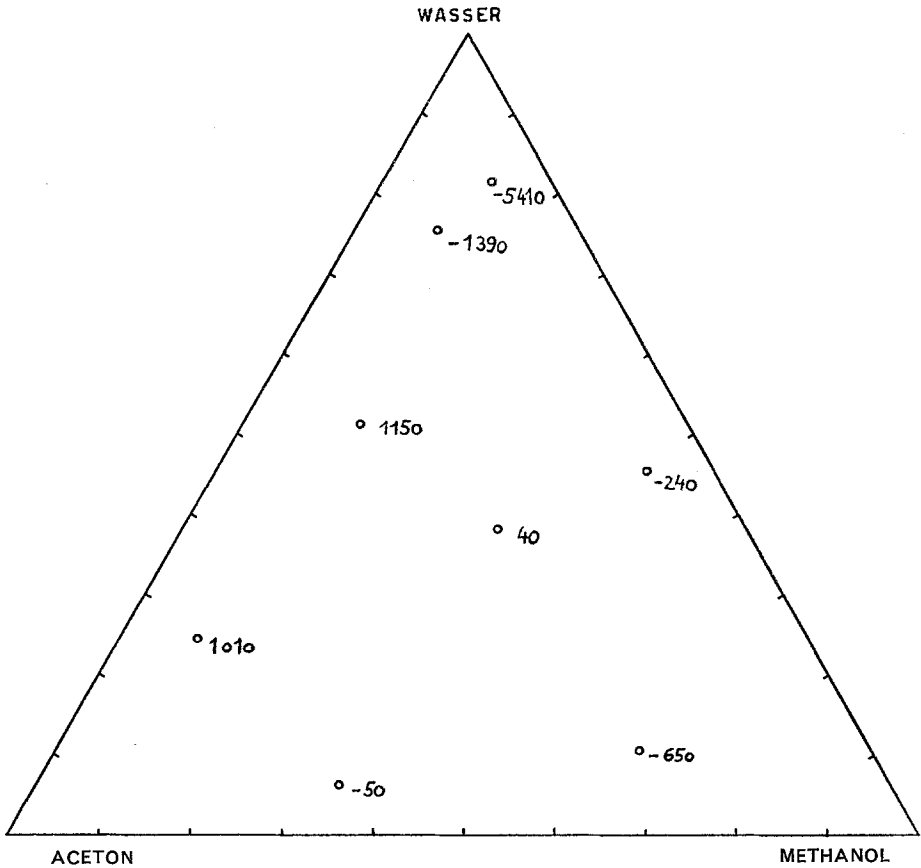
Tabelle 4. Das System Aceton(1)—Methanol(2)—Chloroform (50° C)  
Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	$D$
0,0450	0,9020	0,0527	31,3	50,1	--- 18,8	--- 8950
0,4827	0,4827	0,0256	107,6	87,0	20,6	3380
			( $f_3 = 0,805$ )	( $f_3 = 0,937$ )		
0,4530	0,5000	0,0473	81,6	83,6	--- 2,0	--- 190
0,4930	0,4660	0,0411	100,0	84,5	15,5	1630
0,8960	0,0520	0,0520	5,5	--- 3,5	9,0	3750
0,1950	0,6220	0,1880	79,9	99,6	--- 19,7	--- 860
0,2000	0,6000	0,2000	82,5	84,5	--- 2,0	--- 80
0,4330	0,4320	0,1350	75,1	78,5	--- 3,4	--- 130
0,6000	0,2000	0,2000	3,3	20,2	--- 16,9	--- 700
0,5740	0,2070	0,2190	8,3	21,9	--- 13,6	--- 520
0,0243	0,5000	0,4860	173,2	186,3	--- 13,1	--- 2220
0,0260	0,5080	0,4760	175,3	183,1	--- 7,8	--- 1240
0,0256	0,4872	0,4872	168,0	183,1	--- 15,1	--- 2480
			( $f_1 = 0,509$ )	( $f_1 = 0,705$ )		
0,1540	0,4330	0,4130	107,6	128,0	--- 20,4	--- 740
0,3333	0,3333	0,3333	52,6	71,5	--- 18,9	--- 510
0,4270	0,1460	0,4260	--- 39,6	--- 6,8	--- 32,8	--- 1240
0,4980	0,0289	0,4740	--- 113,9	--- 96,5	--- 17,4	--- 2560
0,4920	0,0273	0,4810	--- 121,2	--- 98,6	--- 22,6	--- 3530
0,4872	0,0256	0,4872	--- 148,4	--- 100,5	--- 47,9	--- 7850
			( $f_2 = 2,62$ )	( $f_2 = 3,46$ )		
0,2000	0,2000	0,6000	53,2	65,8	--- 12,6	--- 530
0,1900	0,1960	0,6140	60,9	66,9	--- 6,0	--- 260
0,0478	0,0463	0,9060	22,3	17,9	4,4	2200

ringerung des Dampfdrucks von Methanol in diesen Mischungen durch Acetalbildung erscheint nicht ausgeschlossen. Innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Meßwerte kann für dieses System  $D = 0$  gesetzt werden.

4. Das System n-Butan—1-Buten—Furfurol (65,7° C)<sup>5</sup>. Vgl. dazu Tab. 6. Alle dort angegebenen Zusammensetzungen enthalten hauptsächlich Furfurol. Die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten  $\Delta G_z$ -Werten sind sehr gering. Da in dem kleinen untersuchten Konzentrationsbereich keine starke Variation der  $D$ -Werte zu erwarten ist, wurde keine Abbildung beigegeben. Die  $D$ -Werte sind alle schwach positiv, im Einklang mit der Annahme einer schwachen Assoziation von Furfurol.



Abb. 5. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Aceton—Methanol—Wasser ( $100^\circ\text{C}$ )Tabelle 5. Das System Aceton(1)—Methanol(2)—Wasser( $100^\circ\text{C}$ )  
Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	$D$
0,607	0,330	0,063	109,0	108,4	0,6	50
0,257	0,640	0,103	116,5	105,5	11,0	650
0,672	0,082	0,246	205,6	219,3	— 13,7	— 1010
			( $f_2 = 0,982$ )	( $f_2 = 1,178$ )		
0,275	0,344	0,381	222,2	223,7	— 1,5	— 40
0,075	0,470	0,455	162,3	158,4	3,9	240
0,361	0,127	0,512	267,1	294,0	— 26,9	— 1150
			( $f_2 = 0,656$ )	( $f_2 = 1,104$ )		
0,158	0,088	0,754	223,5	208,9	14,6	1390
			( $f_2 = 0,879$ )	( $f_2 = 1,273$ )		
0,066	0,119	0,815	165,7	131,1	34,6	5410
			( $f_2 = 1,169$ )	( $f_2 = 1,483$ )		

5. Das System Methanol—Tetrachlorkohlenstoff—Benzol (55° C)<sup>6</sup>. Vgl. dazu Tab. 7 und Abb. 6. Sieht man von den zwei Methanol-reichsten Zusammensetzungen ab, so liegt es nahe, die Ergebnisse in diesem System mit der Assoziation des Methanol zu interpretieren; tatsächlich zeigt Abb. 6 viel Ähnlichkeit mit Abb. 1. Vergleicht man jedoch mit den anderen hier besprochenen Methanol—Systemen, so erscheinen die *D*-Werte des vorliegenden Systems stärker positiv als man mit dem Assoziationsverhalten von Methanol erklären kann. Für diesen zusätzlichen positiven Effekt erscheint folgende Erklärung plausibel:

Tabelle 6. Das System n-Butan(1)—1-Buten(2)—Furfurol (65,7° C)  
Energiewerte in cal/mol

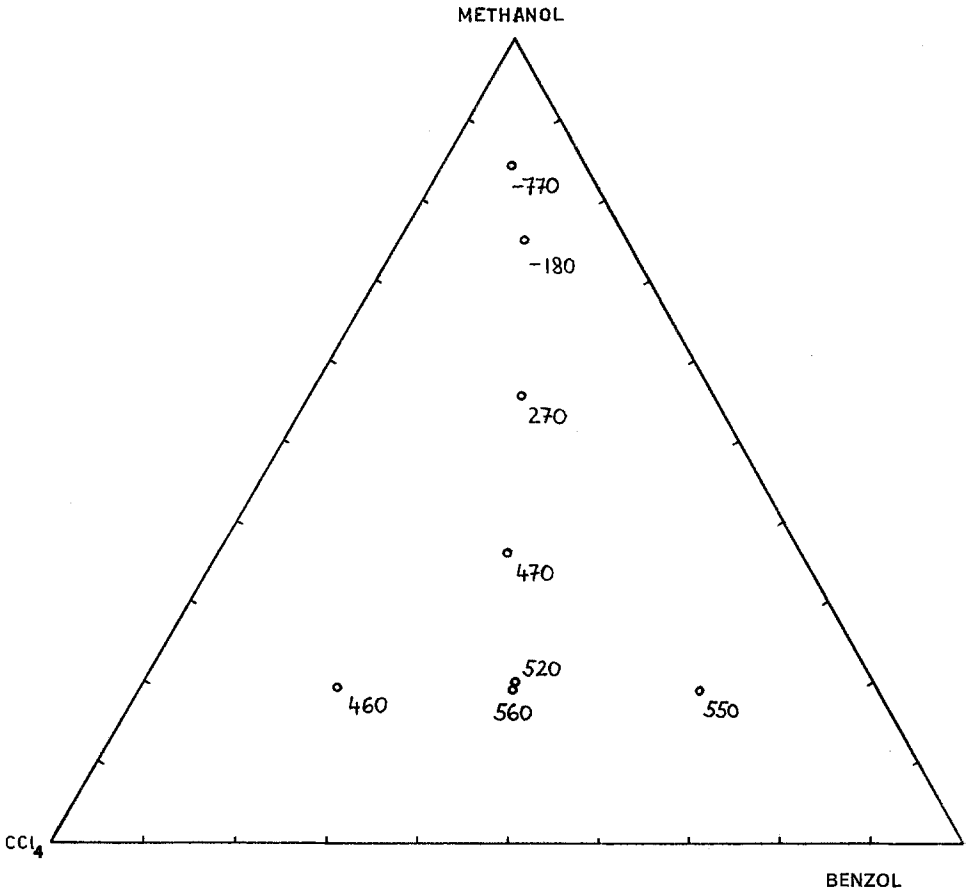
$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	<i>D</i>
0,0273	0,2050	0,7677	186,6	185,4	1,2	280
0,0378	0,1867	0,7755	185,5	183,7	1,8	330
0,0449	0,2163	0,7388	198,3	196,4	1,9	260
0,0992	0,1329	0,7679	199,5	194,3	5,2	510
0,1656	0,0363	0,7981	200,5	199,0	1,5	310
0,0687	0,0944	0,8369	162,2	159,0	3,2	590
0,1471	0,0300	0,8229	186,2	185,1	1,1	300
0,0209	0,1115	0,8676	130,6	130,1	0,5	250
0,1133	0,0239	0,8628	158,1	156,2	1,9	810

In binären Mischungen, welche aus polaren Molekülen und Aromaten bestehen, ist  $\Delta G_z$  nur unter der Annahme einer zusätzlichen exothermen Wechselwirkungsenergie zwischen Dipolmolekül und Aromaten zu erklären<sup>18</sup>. Diese zusätzliche Wechselwirkungsenergie kann teils als zusätzliche Induktionsenergie von peripheren Teilladungen des Dipolmoleküls, teils als schwache Wasserstoffbrückenbildung gedeutet werden. Sie wird gestört, wenn der gegenseitige Abstand von Dipolmolekül und Aromat vergrößert wird, wie es durch Einbringen in einem Quasikristall einer voluminösen dritten Komponente geschieht. Dadurch ergibt sich im ternären System ein zusätzlicher positiver Effekt.

Bei dem System Methanol—Tetrachlorkohlenstoff—Benzol wurden keine Aktivitätskoeffizienten gerechnet.

6. Das System Anilin—Cyclohexan—Benzol (119,3° C)<sup>7</sup>. Hier sind die *D*-Werte (vgl. Tab. 8 und Abb. 7) stark positiv. Berechnet man die Aktivitätskoeffizienten entsprechend Gl. (5), so zeigt sich bei Cyclohexan eine fast vollständige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während die berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten von Benzol, besonders aber von Anilin zu tief liegen. Extreme Diskrepanzen sind in

<sup>18</sup> F. Kohler, Mh. Chem. 91, 1113 (1960).

Abb. 6. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Methanol—Tetrachlorkohlenstoff—Benzol ( $55^{\circ}\text{C}$ )Tabelle 7. Das System Methanol(1)—Tetrachlorkohlenstoff(2)—Benzol ( $55^{\circ}\text{C}$ ). Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	$D$
0,8433	0,0814	0,0753	168,8	172,8	— 4,0	— 770
0,7515	0,1115	0,1370	238,0	240,1	— 2,1	— 180
0,1945	0,5922	0,2133	253,0	241,6	11,4	460
0,5557	0,2134	0,2309	324,6	317,1	7,5	270
0,3590	0,3230	0,3180	324,6	307,3	17,3	470
0,1982	0,3963	0,4055	252,3	234,5	17,8	560
0,1983	0,3961	0,4056	251,1	234,5	16,6	520
0,1880	0,1960	0,6160	235,3	222,8	12,5	550

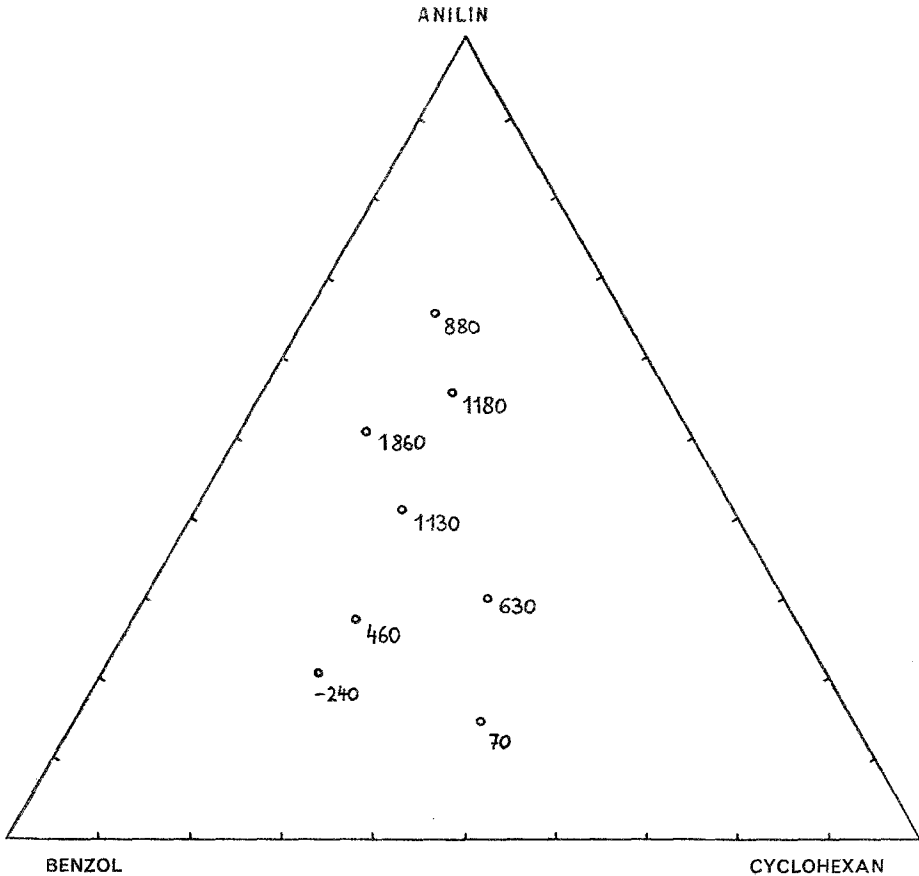


Abb. 7. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Anilin—Cyclohexan—Benzol (119,3° C)

Tabelle 8. Das System Anilin(1)—Cyclohexan(2)—Benzol (119,3° C)  
Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	$D$
0,148	0,442	0,410	155,5	153,6	1,9	70
0,204	0,238	0,558	135,3	141,8	--- 6,5	--- 240
0,273	0,245	0,482	183,4	168,7	14,7	460
0,300	0,375	0,325	198,3	175,4	22,9	630
			( $f_1 = 1,76$ )	( $f_1 = 1,62$ )		
0,411	0,224	0,365	229,5	191,7	37,8	1130
			( $f_1 = 1,455$ )	( $f_1 = 1,325$ )		
0,509	0,136	0,355	216,0	170,2	45,8	1860
			( $f_1 = 1,30$ )	( $f_1 = 1,185$ )		
0,557	0,206	0,237	233,9	201,8	32,1	1180
0,656	0,139	0,205	187,4	170,9	16,5	880

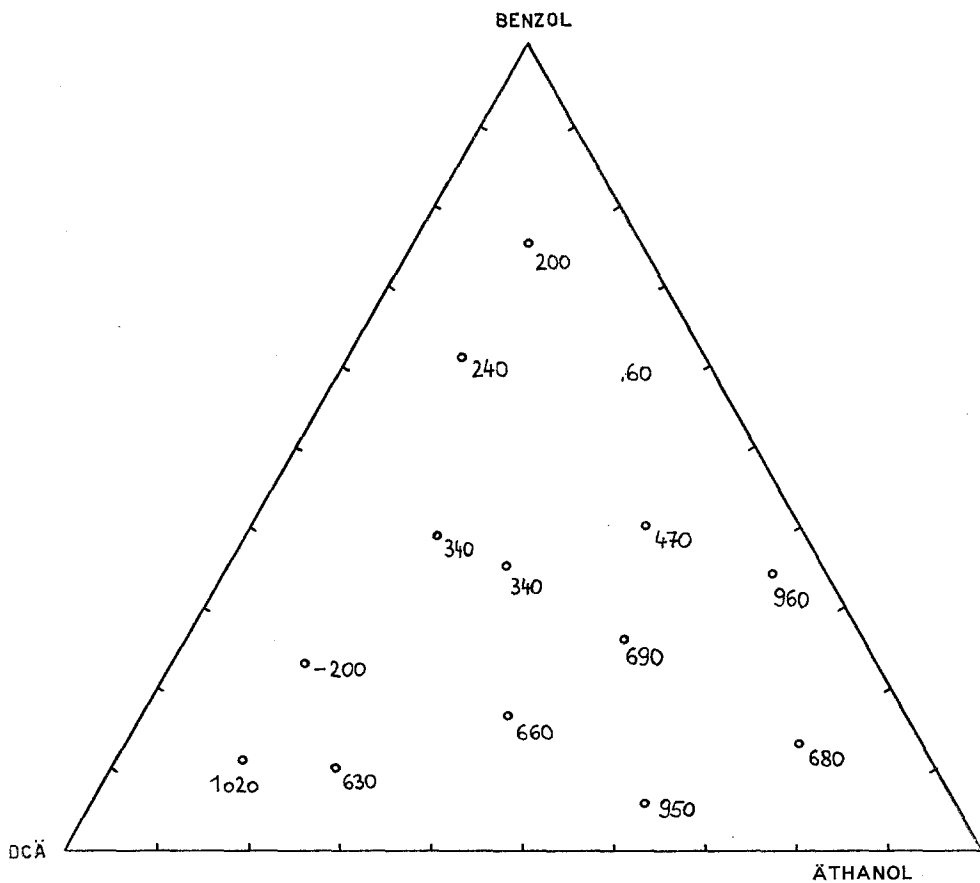


Abb. 8. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems Äthanol—1,2-Dichloräthan—Benzol ( $40^{\circ}\text{C}$ )

Tabelle 9. Das System Äthanol(1)—1,2-Dichloräthan(2)—Benzol ( $40^{\circ}\text{C}$ ). Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta G_z$ (exp)	$\Delta G_z$ (5)	$\Delta$	$D$
0,603	0,339	0,058	232,8	221,5	11,3	950
0,241	0,658	0,101	208,1	198,0	10,1	630
0,139	0,751	0,110	145,2	133,5	11,7	1020
0,736	0,134	0,130	182,3	173,6	8,7	680
0,400	0,433	0,167	254,3	235,3	19,0	660
0,143	0,626	0,231	130,9	135,0	— 4,1	— 200
0,478	0,261	0,261	263,8	241,1	22,7	690
0,600	0,059	0,341	248,7	237,1	11,6	960
0,430	0,169	0,401	263,5	249,9	13,6	470
0,301	0,347	0,352	234,7	222,1	12,6	340
0,209	0,401	0,390	195,3	184,3	11,0	340
0,282	0,106	0,612	239,9	231,4	8,5	460
0,121	0,268	0,611	134,9	130,2	4,7	240
0,123	0,123	0,754	138,3	136,0	2,3	200

Tab. 8 eingetragen. Hier dürfte derselbe Effekt vorliegen, wie er bei dem vorigen System besprochen wurde: Das voluminöse Cyclohexan verhindert, daß sich die Anilin- und Benzol-Moleküle so stark nähern können, daß der spezielle Induktionseffekt zwischen einer oberflächlich lokalisierten Teilladung des Anilin-Dipoles und den leicht verschiebbaren Elektronen des Benzols wirksam wird. Die Konzentrationsabhängigkeit der  $D$ -Werte in diesem System kann nicht durch einen einfachen analytischen Ansatz wiedergegeben werden.

Tabelle 10. Das System n-Heptan(1)—Cyclohexan(2)—Benzol(20°C)  
Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta H$ (exp)	$\Delta H$ (5)	$\Delta$	$D$
0,044	0,139	0,817	136,2	134,1	2,1	420
0,060	0,188	0,752	166,6	168,5	1,9	220
0,088	0,120	0,791	160,8	156,8	4,0	480
0,099	0,058	0,843	130,3	132,9	2,6	540
0,120	0,070	0,810	155,1	153,7	1,4	210
0,166	0,195	0,639	204,6	221,3	16,7	810
0,155	0,250	0,595	216,1	229,2	13,1	570
0,158	0,380	0,462	226,8	235,4	8,6	310
0,160	0,505	0,335	195,5	205,5	10,0	370
0,119	0,684	0,197	147,2	131,9	15,3	950
0,304	0,195	0,501	226,1	240,0	13,9	470
0,280	0,259	0,461	220,6	240,7	20,1	600
0,243	0,342	0,415	228,7	236,8	8,1	230
0,286	0,387	0,327	210,3	217,7	7,4	200
0,311	0,418	0,270	176,1	197,9	21,8	620
0,422	0,280	0,298	195,7	206,7	11,0	310
0,447	0,237	0,316	197,9	209,1	11,2	330
0,577	0,191	0,232	170,9	170,2	0,7	30
0,625	0,169	0,206	154,2	155,1	0,9	40

7. Das System Äthanol—1,2-Dichloräthan—Benzol (40°C)<sup>8</sup>. Vgl. Tab. 9 und Abb. 8. Bei der Berechnung nach Gl. (5) wurde für das System Dichloräthan—Benzol  $\Delta G_z = 0$  angenommen. Aktivitätskoeffizienten wurden keine gerechnet. Die  $D$ -Werte sind hier fast alle positiv, entsprechen aber nur Unterschieden von wenigen Prozenten zwischen experimentellen und nach Gl. (5) berechneten  $\Delta G_z$ -Werten. Die positive Tendenz der  $D$ -Werte ließe sich mit einem schwachen Assoziationsverhalten von Äthanol interpretieren. Doch besteht keine Parallelität zu Abb. 1. Innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Resultate ist ein konstanter Wert für  $D$  am ehesten zu vertreten.

8. Mischungswärmen des Systems n-Heptan—Cyclohexan—Benzol (20°C)<sup>9</sup> Vgl. dazu Tab. 10 und Abb. 9. Die Abweichungen der nach (5) berechneten  $\Delta H$ -Werte von den experimentellen Daten sind geringer

als die unsystematischen experimentellen Fehler. Dem Verhalten des Systems entspricht am ehesten  $D = 0$ .

9. Mischungswärmen des Systems Tetrachlorkohlenstoff—Cyclohexan—Benzol ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>10</sup>. Da hier nur experimentelle Messungen an fünf

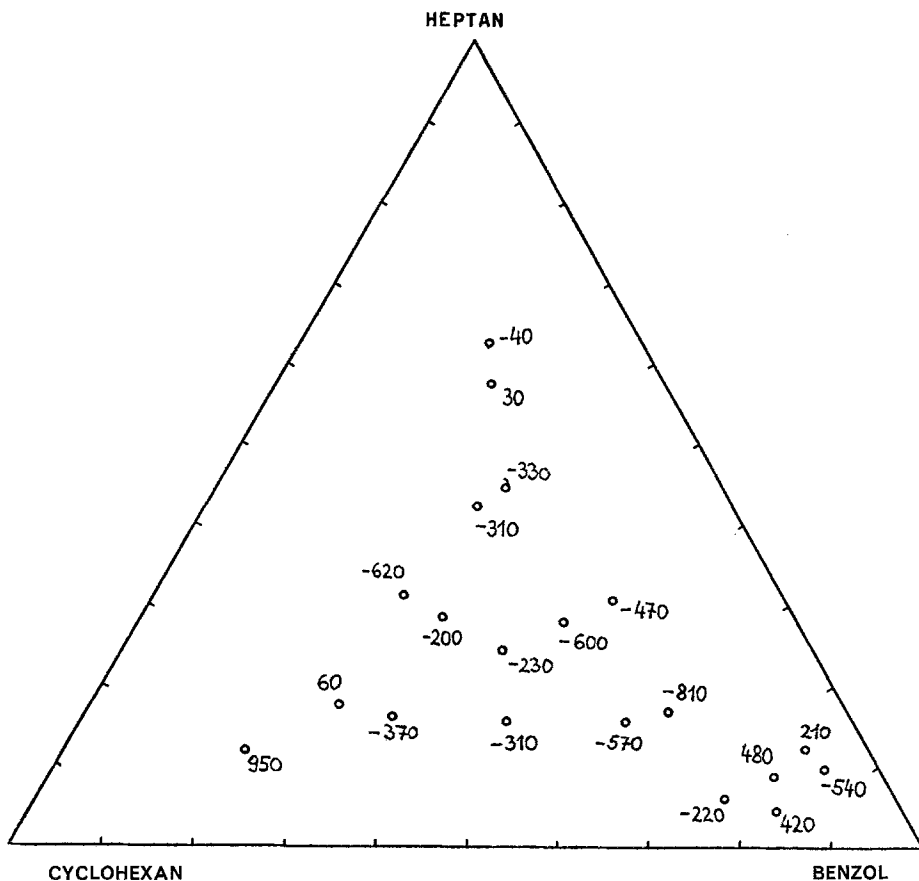


Abb. 9. Die Funktion  $D$  (in cal/mol) des Systems n-Heptan—Cyclohexan—Benzol ( $20^\circ\text{C}$ )

Tabelle 11. Das System Tetrachlorkohlenstoff(1)—Cyclohexan(2)—Benzol ( $25^\circ\text{C}$ ). Energiewerte in cal/mol

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\Delta H$ (exp)	$\Delta H$ (5)	$\Delta$	$D$
0,213	0,574	0,213	109,7	110,2	— 0,5	— 20
0,233	0,534	0,233	115,3	113,5	1,8	60
0,280	0,440	0,280	120,5	115,0	5,5	160
0,306	0,388	0,306	118,2	113,6	4,6	130
0,325	0,350	0,325	117,2	111,4	5,8	160

Konzentrationen vorliegen, für welche alle  $\gamma_1/\gamma_3 = 1$  ist, sind die Ergebnisse nur in Tab. 11 wiedergegeben. Die  $D$ -Werte sind klein, doch scheinen sie systematisch zu variieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen bei Assoziationsverhalten einer Komponente eine positive Tendenz der  $D$ -Werte vorliegt, bei Verbindungsbildung zwischen zwei Komponenten eine negative Tendenz. Ein beträchtlicher ternärer Effekt ergibt sich in Systemen des Typs Polare Komponente—Aromat—Voluminöse unpolarisierbare Komponente. In allen übrigen Fällen kann  $D = 0$  gesetzt werden. Wenn  $D$  beträchtliche Werte annimmt, dann ist die Konzentrationsabhängigkeit kompliziert. Ein konstanter  $D$ -Wert ist bestensfalls eine grobe Näherung.