

Binäre flüssige Systeme mit zwei Mischungslücken*

Von

R. Haase, M. Rehse und C. Daelman

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1967)

Nach einer Gesamtübersicht über die bisher bekannten binären flüssigen Systeme mit zwei Mischungslücken und einer kurzen Zusammenfassung unserer Kenntnisse über den Molekularzustand des Schwefels in den verschiedenen Aggregatzuständen wird auf flüssige Schwefelmischungen näher eingegangen. Es wird durch sorgfältig ausgewertete kryoskopische Messungen bestätigt, daß Schwefel in ideal verdünnter Lösung als S_8 vorliegt, und zwar auch bei Temperaturen über $160^\circ C$. Für Systeme, die aus Schwefel und einer zweiten Komponente (Benzol, Toluol, Triphenylmethan, 1,3,5-Triphenylbenzol) bestehen, werden Mischungslücken im flüssigen Zustand sowie — für die Gemische mit Triphenylmethan und Triphenylbenzol — Schmelzdiagramme experimentell ermittelt und diskutiert. Für das flüssige System Triphenylmethan—Schwefel werden aus Dampfdruckbestimmungen und kalorimetrischen Messungen bei mehreren Temperaturen die molaren Zusatzfunktionen berechnet. Diese befolgen gewisse Gesetzmäßigkeiten, die für Systeme mit zwei Mischungslücken typisch sind, und lassen sich analytisch darstellen.

Einleitung

Bei Zweistoffsystemen mit Entmischung liegt im flüssigen Zustand in der Regel nur eine einzige Mischungslücke vor. Es gibt aber einige binäre flüssige Systeme, die zwei Entmischungsgebiete aufweisen. Trägt man hier die Gleichgewichtstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei gegebenem Druck auf, so findet man zwei voneinander getrennte Entmischungskurven. Die bei tieferen Temperaturen gelegene

* Herrn Prof. Dr. *F. Asinger* zur Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet.

Mischungslücke wird durch einen „oberen kritischen Entmischungspunkt“, die bei höheren Temperaturen gelegene Mischungslücke durch einen „unteren kritischen Entmischungspunkt“ begrenzt. Das Zustandsgebiet zwischen den beiden kritischen Temperaturen entspricht den Bereichen vollständiger Mischbarkeit der flüssigen Komponenten.

Der erste eindeutige Nachweis von zwei Mischungslücken bei flüssigen Zweistoffsystemen gelang 1909 *Kruyt*¹. Die betreffenden Systeme waren Benzol—Schwefel, Toluol—Schwefel und Triphenylmethan—Schwefel.

Zunächst war man der Ansicht², das Phänomen sei auf Systeme mit Schwefel beschränkt und daher eine Folge der bei hohen Temperaturen eintretenden

Tabelle 1. Kritische Entmischungstemperaturen für binäre flüssige Systeme mit zwei Mischungslücken (O. K. P.: oberer kritischer Punkt, U. K. P.: unterer kritischer Punkt)*

System	O.K.P. °C	U.K.P. °C	Autoren
Methan—Hexen-(1)	— 139	— 94	<i>Davenport, Rowlinson und Saville</i> ⁵
Cyclopentan—Polystyrol	6	150	<i>Allen und Baker</i> ⁴
Cyclohexan—Polystyrol	30	180	<i>Allen und Baker</i> ⁴
Benzol—Polyisobutylen	23	160	<i>Freeman und Rowlinson</i> ³
Benzol—Schwefel	163	229	diese Arbeit
Toluol—Schwefel	180	214	diese Arbeit
Triphenylmethan— Schwefel	150	198	diese Arbeit

* Über weitere Systeme s.¹⁰.

Polymerisation des flüssigen Schwefels. Seit 1960 ist die Erscheinung jedoch bei anderen flüssigen Systemen ebenfalls festgestellt worden, und zwar sowohl bei hochmolekularen Lösungen^{3, 4} als auch bei niedrigmolekularen Mischungen⁵. Einzelheiten finden sich in Tab. 1. Besonders das Auftreten zweier Entmischungsgebiete bei dem einfachen System Methan—Hexen zeigt, daß es eine generelle Regel für die Voraussage des Effektes nicht gibt.

Die Angaben in Tab. 1 beziehen sich auf die kritischen Entmischungstemperaturen unter dem jeweiligen Sättigungsdampfdruck des Systems, gelten daher zum Teil für höhere Drucke als 1 atm. Doch ist der Einfluß des Druckes auf die Entmischungskurven so geringfügig⁶, daß wir die Temperaturen in Tab. 1 praktisch als kritische Temperaturen für die isobaren Mischungslücken bei 1 atm ansehen dürfen.

¹ *H. R. Kruyt*, Z. physik. Chem. **65**, 486 (1909).

² Vgl. z. B. *P. Mondain Monval* und *P. Schneider*, Bull. Soc. chim. Fr. **43**, 1302 (1928).

³ *P. I. Freeman* und *J. S. Rowlinson*, Polymer **1**, 20 (1960).

⁴ *G. Allen* und *C. H. Baker*, Polymer **6**, 181 (1965).

⁵ *A. J. Davenport*, *J. S. Rowlinson* und *G. Saville*, Trans. Faraday Soc. **62**, 322 (1966).

⁶ *G. Schneider*, Z. physik. Chem. **41**, 110 (1964).

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit den Schwefelsystemen genauer. Für Triphenylmethan—Schwefel geben wir die erste vollständige thermodynamische Analyse eines binären flüssigen Systems mit zwei Mischungslücken. Unsere experimentellen Untersuchungen reichen von der Kryoskopie über die Entmischung, das Schmelzgleichgewicht und Verdampfungs-gleichgewicht bis zur kalorimetrischen Bestimmung von Mischungswärmen.

Molekularzustand des Schwefels

Da die von uns untersuchten Systeme stets Schwefel enthalten, ist die Frage nach dem Molekularzustand des Schwefels von Interesse. Das Problem des molekularen Aufbaus des elementaren Schwefels in den verschiedenen Aggregatzuständen ist außerordentlich verwickelt. Wir beschränken uns daher auf die Wiedergabe der wichtigsten Tatsachen.

Zunächst betrachten wir festen Schwefel. Sieht man von den hochmolekularen „Modifikationen“ ab, die teils kristallisierten Hochpolymeren, teils gummielastischen Phasen und teils Gläsern entsprechen, so kann man mit Sicherheit folgende Kristallmodifikationen unterscheiden, deren Strukturen praktisch aufgeklärt sind⁷:

1. α -Schwefel oder orthorhombischer Schwefel („rhombischer Schwefel“),
2. β -Schwefel oder monokliner (β) Schwefel („monokliner Schwefel“),
3. γ -Schwefel oder monokliner (γ) Schwefel („Perlmutter Schwefel“),
4. ρ -Schwefel oder rhomboedrischer Schwefel („Engelscher Schwefel“).

Bei einem Druck von 1 atm ist α -Schwefel stabil bis etwa 96° C. Zwischen 96° C und 115° C stellt β -Schwefel die stabilste Modifikation dar. Stets metastabil sind γ - und ρ -Schwefel. Die letztgenannte Kristallform besteht aus S_8 -Ringen. Alle übrigen Modifikationen sind aus S_8 -Ringen aufgebaut.

Flüssiger Schwefel, bei 1 atm stabil im Bereich zwischen 115° C (Schmelzpunkt des β -Schwefels) und 444° C (Siedepunkt), ist ebenfalls interessant und sein Verhalten kompliziert. Das auffälligste Phänomen ist der plötzliche Anstieg der Viskosität⁸ bei rund 160° C. Unterhalb dieser Temperatur verhält sich flüssiger Schwefel normal. Oberhalb 160° C ist Schwefel eine hochviskose Flüssigkeit. Auch die Kurven für andere physikalische Größen als Temperaturfunktionen zeigen bei 160° C Maxima, Unstetigkeiten oder Knicke^{2, 7}. Die heute⁷ akzeptierte Erklärung ist folgende: Flüssiger Schwefel, soweit im inneren Gleichgewicht befindlich, besteht bei Temperaturen unterhalb 160° C im wesentlichen aus S_8 -Ringen, während bei Temperaturen oberhalb 160° C ein Gleichgewicht zwischen S_8 -Ringen, S_8 -Ketten und S_x -Ketten unterschiedlicher Länge vorliegt, wobei x Werte bis etwa 500 000 annehmen kann. Diese Vorstellung läßt sich nicht in dem Sinne „beweisen“ wie der molekulare Aufbau des festen oder gasförmigen Schwefels; aber zahlreiche Analogiebetrachtungen und Vergleiche mit Hochpolymeren machen die genannte Deutung äußerst

⁷ B. Meyer (Herausgeber): Elemental Sulfur (Chemistry and Physics), Interscience, New York-London-Sydney 1965.

⁸ R. F. Bacon und R. Fanelli, Ind. Engng. Chem. **24**, 1043 (1942) (Reinigung); J. Amer. Chem. Soc. **65**, 639 (1943) (Viskosität).

plausibel. Eine direkte Ermittlung des Molekularzustandes eines flüssigen Stoffes ist bekanntlich nur für einen Grenzfall möglich: Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung kann aus Messungen, z. B. Gefrierpunktsbestimmungen, abgeleitet werden. Wir kommen darauf zurück, schicken aber schon hier voraus, daß sich eindeutig S_8 als chemische Formel für den ideal verdünnt gelösten Schwefel ergibt, auch bei Temperaturen über 160°C . Wie hieraus erhellt, ist flüssiger Schwefel oberhalb 160°C kein normaler hochmolekularer Stoff, sondern ein Gleichgewichtsgemisch aus verschiedenen Teilchenarten, in dem bei unendlicher Verdünnung nur die Molekülart S_8 als kleinste Einheit verbleibt.

Gasförmiger Schwefel kann alle Partikelarten von S bis S_{10} enthalten. Dies geht aus neueren massenspektrometrischen Untersuchungen⁷ hervor. Speziell in gesättigtem Schwefeldampf kommen S_2 , S_3 . . . S_8 in stark von der Temperatur abhängigen Verhältnissen vor. Bei Temperaturen bis etwa 200°C überwiegt S_8 . Diesem günstigen Zufall haben wir es zu verdanken, daß wir bei der Auswertung unserer Versuche über Verdampfungsgleichgewichte den Schwefel im Dampf als S_8 voraussetzen dürfen.

Nach dem Gesagten ist es vernünftig, bei den folgenden Diskussionen der flüssigen und gasförmigen Mischungen für Schwefel stets die Formel S_8 zugrunde zu legen und auf dieser Basis Größen, wie Molenbrüche, Partialdrucke und molare Zustandsfunktionen, zu berechnen.

Verwendete Substanzen

Von den für unsere Untersuchungen benötigten Substanzen werden Benzol, Toluol, Diphenylamin, Naphthalin und Anthracen analysenrein bezogen und so verwendet. Triphenylmethan bzw. 1,3,5-Triphenylbenzol wird wiederholt in Alkohol bzw. Benzol mit Tierkohle gekocht, heiß filtriert und auskristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Schwefel wird als Pulverschwefel (DAB 6) bezogen und nach der Methode von Bacon und Fanelli⁸ sowie durch anschließende Vakuumdestillation gereinigt.

Sehr störend ist die große Reaktionsfreudigkeit des Schwefels in flüssigen Gemischen mit Stoffen wie Benzol oder Toluol, besonders bei hohen Temperaturen. Wir beschränken daher die ausführlicheren experimentellen Untersuchungen auf die chemisch relativ stabilen Systeme Triphenylmethan—Schwefel und Triphenylbenzol—Schwefel.

Kryoskopie bei Schwefellösungen

Viele Autoren haben Messungen der Schmelzpunktserniedrigung („Gefrierpunktserniedrigung“) an Lösungen von Schwefel in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und sind dabei zu dem Schluß gelangt, daß Schwefel in gelöstem Zustand als S_8 vorliegt. Das genauere Studium der betreffenden Veröffentlichungen ergibt jedoch, daß — bis auf eine Aus-

nahme — die notwendige Extrapolation auf unendliche Verdünnung unterlassen worden ist, zumal meist bei zu hohen Konzentrationen gemessen wurde. Die Ausnahme bildet eine Arbeit von *Hertz*⁹. Hier beruht allerdings die Extrapolation lediglich auf der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Naphthalin bei drei Konzentrationen. Wir haben daher die Kryoskopie bei Schwefellösungen erneut in Angriff genommen.

In einer von uns¹⁰ entwickelten Apparatur wird die Schmelzpunkts-erniedrigung ΔT , d. h. die Differenz zwischen der Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels und derjenigen der Lösung bei 1 atm, als Funktion der Konzentrationsvariablen ζ ermittelt. Die Größe ζ ist das Verhältnis der Masse des gelösten Stoffes zu derjenigen des Lösungsmittels in der flüssigen Mischung. In allen untersuchten Fällen ist Mischkristallbildung ausgeschlossen; so daß als Bodenkörper reines Lösungsmittel vorliegt. Dann gilt das *van't Hoff—Plancksche* Grenzgesetz:

$$\lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\zeta} = \frac{\lambda}{M_2}. \quad (1)$$

Hierin bedeutet λ die kryoskopische Konstante und M_2 die gesuchte Molmasse des gelösten Stoffes. Obwohl λ theoretisch aus dem Schmelzpunkt und der spezifischen Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels berechnet werden kann, ist es praktisch meist sicherer, λ nach Gl. (1) aus kryoskopischen Messungen an Lösungen bekannter Substanzen — möglichst für zwei oder mehr gelöste Stoffe bei gegebenem Lösungsmittel — zu bestimmen.

Als Lösungsmittel für Schwefel wählen wir Benzol (Schmelzpunkt bei 1 atm: 5,48° C), Triphenylmethan (93,2° C) und 1,3,5-Triphenylbenzol (173,6° C). Zunächst messen wir Schmelzpunktserniedrigungen für Lösungen von Naphthalin und Triphenylmethan in Benzol, von Diphenylamin und Anthracen in Triphenylmethan sowie von Anthracen und Triphenylmethan in 1,3,5-Triphenylbenzol und berechnen nach Gl. (1) die kryoskopische Konstante λ für die drei Lösungsmittel. Sodann führen wir die entsprechenden Messungen an den Schwefellösungen aus und ermitteln nach Gl. (1) die Molmasse M_2 des Schwefels bei unendlicher Verdünnung. Zur Extrapolation dienen uns Meßwerte bei 6 bis 10 Schwefelkonzentrationen. Die experimentellen Einzelheiten sind ausführlich an anderer Stelle¹⁰ beschrieben.

Es resultieren folgende M_2 -Werte (mit einem mittleren Fehler von höchstens 5%): 264,1 g mol⁻¹ (Benzol), 256,6 g mol⁻¹ (Triphenylmethan), 256,8 g mol⁻¹ (Triphenylbenzol). Der theoretische Wert für S₈ beträgt: $M_2 = 256,05$ g mol⁻¹. Damit ist für einen Temperaturbereich von etwa 0° C bis rund 200° C sichergestellt, daß Schwefel in ideal verdünnter Lösung als S₈ vorliegt.

⁹ *J. Hertz*, Z. physik. Chem. **6**, 358 (1890).

Entmischung

Wir befassen uns jetzt mit der erneuten Ermittlung der Mischungslücken bei den schon früher^{1, 6} untersuchten flüssigen Systemen Benzol—Schwefel, Toluol—Schwefel und Triphenylmethan—Schwefel sowie mit

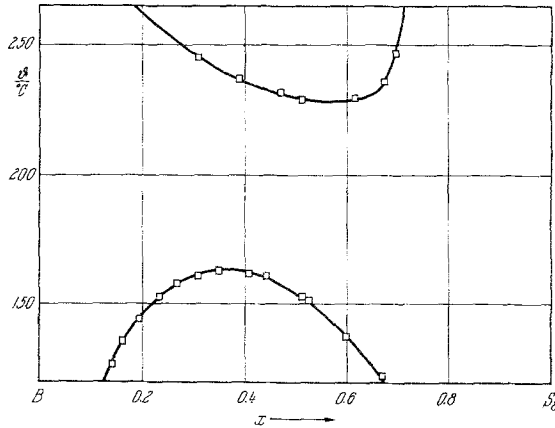


Abb. 1. Benzol—Schwefel: Entmischungstemp. ϕ in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

dem Auffinden von eventuellen Entmischungsgebieten bei dem bis jetzt noch nicht studierten System 1,3,5-Triphenylbenzol—Schwefel.

Es werden in den in Frage kommenden Temperatur- und Konzentrationsbereichen die Entmischungstemperaturen als Trübungstemperaturen

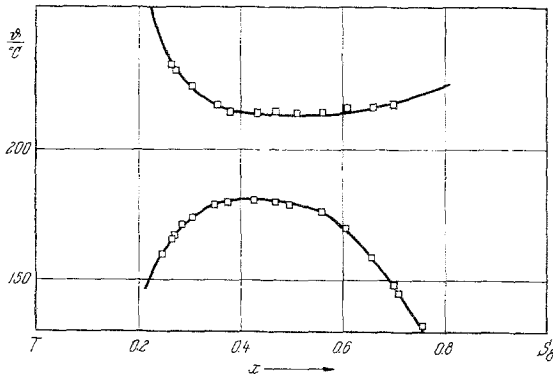


Abb. 2. Toluol—Schwefel: Entmischungstemp. ϕ in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen der Flüssigkeiten bestimmt. Die Apparatur ist im Prinzip ein Doppelthermostat mit Luft als Wärmeübertragungsmedium, ausgestattet mit Sehschlitze, elektronischer Temperaturregelung und geeichten Thermoelementen zur Temperaturmessung.

Die Proberöhrchen zur Aufnahme der Substanzen bestehen aus Duranglas. Einzelheiten sind an anderer Stelle¹⁰ nachzulesen. Die Trübungstemperaturen einer Meßreihe unterscheiden sich um höchstens 0,05 °C.

In Abb. 1 bis Abb. 4 sind die Entmischungsdiagramme dargestellt. Die Entmischungstemperatur ϑ (in °C) wird hier in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Mischungen aufgetragen. Die primär aus der Einwaage ermittelte Konzentrationsgröße ist der Massenbruch χ des

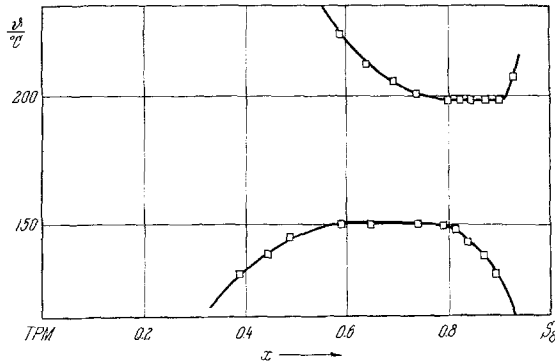


Abb. 3. Triphenylmethan—Schwefel: Entmischungstemp. ϑ in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

Schwefels. Aus diesem berechnet sich der Molenbruch x des Schwefels wie folgt:

$$x = \frac{\chi}{\chi + \frac{M_2(1-\chi)}{M_1}} \quad (2)$$

Tabelle 2. Kritische Temperatur ϑ_K und kritischer Massenbruch χ_K bzw. Molenbruch x_K des Schwefels für binäre flüssige Systeme mit Entmischung (O. K. P.: oberer kritischer Punkt, U. K. P.: unterer kritischer Punkt)

System	ϑ_K	O. K. P. χ_K	x_K	ϑ_K	U. K. P. χ_K	x_K
Benzol—Schwefel	163° C	0,64	0,35	229° C	0,77 bis 0,83	0,51 bis 0,60
Toluol—Schwefel	180° C	0,67	0,43	214° C	0,67 bis 0,77	0,43 bis 0,55
Triphenylmethan— Schwefel	150° C	0,60 bis 0,75	0,45 bis 0,62	198° C	0,80 bis 0,92	0,79 bis 0,91
1,3,5-Triphenyl- benzol—Schwefel	—	—	—	197° C	0,85	0,87

¹⁰ C. Daelman, Dissertat. Techn. Hochsch. Aachen, 1966.

Darin bedeutet M_1 bzw. M_2 die Molmasse der organischen Komponente bzw. des Schwefels (S_8).

Wie man erkennt (Abb. 1 bis Abb. 3), resultieren für die Systeme mit Benzol, Toluol und Triphenylmethan jeweils zwei Mischungslücken. Die Diagramme stimmen im Prinzip mit den älteren Angaben¹ überein*.

Die Entmischung bei Triphenylbenzol—Schwefel (Abb. 4) war bisher noch nicht bekannt. Die zu erwartende zweite Mischungslücke (begrenzt von einem oberen kritischen Entmischungspunkt) ist hier durch die Schmelzkurve verdeckt (vgl. später).

Die von uns gefundenen kritischen Koordinaten für die vier genannten Systeme sind in Tab. 2 zusammengestellt. Infolge des meist sehr flachen Verlaufs der Entmischungskurven in der Nähe der kritischen Punkte sind die kritischen Zusammensetzungen meist nur ungefähr bestimmbar.

Schmelzgleichgewicht

Bei den hier behandelten binären Systemen, die aus einer organischen Verbindung (Komponente 1) und Schwefel (Komponente 2) bestehen, wird keine Mischkristallbildung beobachtet. Sieht man von den Komplikationen durch Entmischung ab, so gehören demnach die isobaren Schmelzdiagramme zum einfachsten Typ: Wir haben Koexistenz jeweils einer reinen festen Komponente mit einer flüssigen Mischung bei allen Temperaturen, ausgenommen die eutektische Temperatur, bei der zwei reine feste Phasen mit einer flüssigen Mischphase bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht sind. Am eutektischen Punkt treffen sich die beiden Äste der Schmelzkurve.

Die auf übliche Weise für verschiedene Flüssigkeitszusammensetzungen bestimmten Kristallisationstemperaturen bei Atmosphärendruck für das System Triphenylbenzol—Schwefel bzw. Triphenylmethan—Schwefel finden sich in Abb. 4 bzw. Abb. 5 (jeweils die untere Kurve). Der linke Ast der Schmelzkurve in Abb. 4 bzw. Abb. 5 entspricht der Koexistenz

* In einer soeben erschienenen Arbeit befassen sich *Larkin, Katz* und *Scott*^{10a} mit dem Entmischungsverhalten von 10 binären flüssigen Schwefelsystemen. Die Gemische von Schwefel mit Schwefelkohlenstoff und Naphthalin zeigen keine Mischungslücken, diejenigen mit Tetrachlorkohlenstoff und *trans*-Decalin teilweise Mischbarkeit bei allen Temperaturen ohne kritische Punkte (Verschmelzen der beiden Entmischungsgebiete), während diejenigen mit Benzol, Toluol, Triphenylmethan, Diphenyl, *o*-Xylol und *cis*-Decalin zwei Mischungslücken aufweisen. Die Daten für die Systeme mit Benzol, Toluol und Triphenylmethan stimmen in großen Zügen mit unseren experimentellen Befunden überein. Die Beobachtung zweier Entmischungsgebiete bei den Systemen mit Diphenyl, *o*-Xylol und *cis*-Decalin ist neu. Doch dürften nach unseren Erfahrungen mit flüssigen Schwefelsystemen, die wir seit 1960 bearbeiten, die Meßergebnisse bei den Mischungen mit Xylol und Decalin durch chemische Reaktionen verfälscht sein.

^{10a} *J. A. Larkin, J. Katz und R. L. Scott, J. Physic. Chem.* **71**, 352 (1967).

des reinen festen Triphenylbenzols bzw. Triphenylmethans mit binären flüssigen Mischphasen, der rechte Ast dem Gleichgewicht des reinen festen Schwefels (β -Schwefels) mit binären Flüssigkeiten. Dabei ist in Abb. 5 das Schmelzdiagramm durch eine Mischungslücke unterbrochen. Dies hat zur Folge, daß bei rund 110°C zwei flüssige Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung mit festem Schwefel koexistieren. Während Abb. 5 einen bekannten Typ von Gleichgewichtsdiagrammen repräsentiert, tritt in Abb. 4 eine Besonderheit auf: Bei etwa 145°C zeigt die Schmelzpunkts-

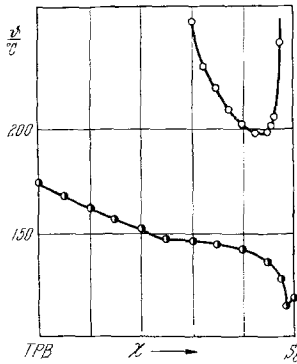


Abb. 4.

Abb. 4. 1,3,5-Triphenylbenzol—Schwefel: Entmischungstemp. \oint (○) bzw. Schmelztemp. \oint (●) in Abhängigkeit vom Massenbruch χ des Schwefels

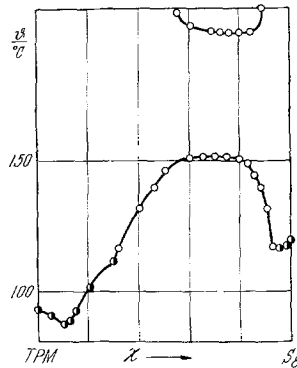


Abb. 5.

Abb. 5. Triphenylmethan—Schwefel: Entmischungstemperatur \oint (○) bzw. Schmelztemperatur \oint (●) in Abhängigkeit vom Massenbruch χ des Schwefels

kurve einen Terrassenpunkt, d. h. einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. Auf dieses Phänomen kommen wir sogleich zurück.

Den Zustand einer binären flüssigen Mischung charakterisieren wir durch die absolute Temperatur T , den Druck P und den Molenbruch x der Komponente 2 (des Schwefels). Ferner bezeichnen wir mit μ_2 das chemische Potential des Stoffes 2 in der flüssigen Mischphase und mit L_i ($i = 1, 2$) die differentielle Schmelzwärme („letzte Lösungswärme“), d. h. die Differenz zwischen der partiellen molaren Enthalpie der Komponente i in der Flüssigkeit und der molaren Enthalpie der reinen festen Substanz i , die mit der flüssigen Mischung koexistiert. Wir erhalten dann als Differentialgleichungen für das hier diskutierte isobare Schmelzgleichgewicht¹¹:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T\psi}{(1-x)L_1} \quad (\text{reine Komponente 1 als Bodenkörper}), \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T\psi}{xL_2} \quad (\text{reine Komponente 2 als Bodenkörper}), \quad (4)$$

mit

$$\psi \equiv x \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{T, P} \quad (5)$$

Gl. (3) bzw. Gl. (4) bezieht sich auf die Steigung des linken bzw. rechten Astes der Schmelzkpunktskurve in Abb. 4 und Abb. 5. Aus Gl. (3) folgt mit Gl. (2) das kryoskopische Grenzesetz (1), wenn man den Grenzübergang $x \rightarrow 0$ betrachtet.

Wie sich weiterhin zeigen läßt¹¹, gelten folgende allgemeine Aussagen für binäre Mischphasen:

$$\psi > 0 \text{ (stabile und metastabile Zustände),} \quad (6)$$

$$\psi < 0 \text{ (labile Zustände),} \quad (7)$$

$$\psi = 0 \text{ (Stabilitätsgrenzen und kritische Zustände).} \quad (8)$$

Die Größen L_1 und L_2 können prinzipiell positiv oder negativ sein oder auch verschwinden, sind aber normalerweise positiv. Bei unseren Systemen liegt der Normalfall vor:

$$L_1 > 0, L_2 > 0. \quad (9)$$

Für den häufigsten Fall ergibt sich mithin aus Gl. (3), (4), (6) und (9):

$$\frac{dT}{dx} < 0 \text{ (reine Komponente 1 als Bodenkörper),} \quad (10)$$

$$\frac{dT}{dx} > 0 \text{ (reine Komponente 2 als Bodenkörper).} \quad (11)$$

Diese Aussagen sind — vom Wendepunkt in Abb. 4 abgesehen — in Übereinstimmung mit den Schmelzdiagrammen in Abb. 4 und Abb. 5, weil der zur Umrechnung von dT/dx auf $dT/d\chi$ benötigte Differentialquotient $dx/d\chi$ nach Gl. (2) stets positiv ist.

Wenn nun ein flüssiges Zweistoffgemisch, das z. B. mit der reinen festen Komponente 1 koexistiert, eine kritische Phase darstellt oder hinsichtlich seiner Temperatur und Zusammensetzung nicht weit von einem kritischen Entmischungspunkt entfernt ist, muß gemäß Gl. (3) und (8) die Beziehung

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad (12)$$

genau oder annähernd erfüllt sein. Da für alle flüssigen Phasen, die der betrachteten Mischphase auf der Koexistenzkurve benachbart sind, nach

¹¹ R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

wie vor die Aussage (10) gilt, resultiert mit Gl. (12) ein Terrassenpunkt der in Abb. 4 dargestellten Art. Daraus schließen wir, daß beim System Triphenylbenzol—Schwefel durch das Schmelzgleichgewicht eine Mischungslücke verdeckt wird, deren oberer kritischer Punkt in der Nähe von 145°C liegt und die als metastabile Gleichgewichtskurve beobachtet werden könnte. Dies sieht man auch qualitativ ein, wenn man die Phasendiagramme in Abb. 4 und Abb. 5 miteinander vergleicht.

Bemerkenswerterweise haben *Hammick* und *Holt*¹² bereits 1926 ähnliche Verhältnisse bei den Systemen Chinolin—Schwefel und Pyridin—Schwefel gefunden, ohne allerdings eine quantitative Darstellung mit Hilfe von Formeln wie Gl. (10) bis (12) zu geben. Bei jedem der beiden Systeme existiert nur eine — stabile bzw. metastabile — Mischungslücke (mit oberem kritischem Punkt) im flüssigen Zustand; aber die Schmelzdiagramme entsprechen denjenigen in Abb. 4 und Abb. 5. Das System Pyridin—Schwefel verhält sich analog zu Triphenylmethan—Schwefel (Abb. 5). Bei Chinolin—Schwefel findet man einen Terrassenpunkt wie bei Triphenylbenzol—Schwefel (Abb. 4), diesmal allerdings im anderen Ast der Schmelzpunktskurve, nämlich in der Koexistenzkurve für das Gleichgewicht mit festem Schwefel. Für Chinolin—Schwefel läßt sich eine metastabile Mischungslücke unterhalb der Schmelzpunktskurve durch vorsichtiges Unterkühlen der Schmelze realisieren. Der obere kritische Entmischungspunkt liegt tatsächlich in unmittelbarer Nähe des Wendepunktes. Damit ist unsere Interpretation der Aussage (12) experimentell gerechtfertigt.

Verdampfungsgleichgewicht

Wir wenden uns nun der Ermittlung des Verdampfungsgleichgewichtes beim System Triphenylmethan—Schwefel zu. Gemessen wird im gesamten Konzentrationsbereich bei den Temperaturen 160°C , 170°C , 180°C und 190°C . Es handelt sich, soweit uns bekannt, um die erste Untersuchung dieser Art für ein binäres flüssiges System mit zwei Mischungslücken.

Infolge der chemischen Umsetzungen, die auch bei dem relativ stabilen System Triphenylmethan—Schwefel nach einiger Zeit bei den genannten hohen Temperaturen eintreten, versagen die üblichen Methoden zur Ermittlung des Dampfdruckes und der Dampfzusammensetzung, insbesondere statische Verfahren und Messungen in Umlaufapparaturen. Wir müssen daher auf Siedepunktmessungen zurückgreifen, bei denen der Druck so geregelt wird, daß eine flüssige Mischung vorgegebener Zusammensetzung bei einer der vier Temperaturen siedet. Auf diese Weise erhält man den totalen Dampfdruck p als Funktion des Molenbruches x des Schwefels (S_8) in der Flüssigkeit für die betreffende Temperatur T .

Die Apparatur¹⁰ besteht aus einem elektrisch geheizten Siedegefaß mit Magnetrührer, geeichtem Thermometer, Differenzmanometer und

¹² *D. L. Hammick* und *W. E. Holt*, *J. Chem. Soc.* [London] **1926**, 1995.

Tabelle 3. System Triphenylmethan—Schwefel bei 160° C und 170° C: Partialdampfdruck p_1 des Triphenylmethans, Partialdampfdruck p_2 des Schwefels und zusätzliche molare Freie Enthalpie \bar{G}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

x	$\frac{p_1}{\text{Torr}}$		$\frac{p_2}{\text{Torr}}$		$\frac{\bar{G}^E}{\text{J mol}^{-1}}$	
	160° C	170° C	160° C	170° C	160° C	170° C
0,0	1,442	2,411	0,000	0,000	0,00	0,00
0,1	1,298	2,170	0,127	0,203	$4,69 \cdot 10^2$	$4,73 \cdot 10^2$
0,2	1,173	1,971	0,237	0,372	$9,29 \cdot 10^2$	$9,41 \cdot 10^2$
0,3	1,126	1,871	0,274	0,449	$1,32 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$
0,4	1,093	1,814	0,292	0,481	$1,57 \cdot 10^3$	$1,61 \cdot 10^3$
0,5	1,066	1,765	0,302	0,500	$1,70 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^3$
0,6	1,041	1,724	0,309	0,511	$1,69 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^3$
0,7	1,016	1,693	0,314	0,517	$1,56 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$
0,8	0,996	1,670	0,316	0,520	$1,25 \cdot 10^3$	$1,31 \cdot 10^3$
0,9	0,954	1,577	0,321	0,528	$7,49 \cdot 10^2$	$7,91 \cdot 10^2$
1,0	0,000	0,000	0,350	0,570	0,00	0,00

Tabelle 4. System Triphenylmethan—Schwefel bei 180° C und 190° C: Partialdampfdruck p_1 des Triphenylmethans, Partialdampfdruck p_2 des Schwefels und zusätzliche molare Freie Enthalpie \bar{G}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

x	$\frac{p_1}{\text{Torr}}$		$\frac{p_2}{\text{Torr}}$		$\frac{\bar{G}^E}{\text{J mol}^{-1}}$	
	180° C	190° C	180° C	190° C	180° C	190° C
0,0	3,896	6,204	0,000	0,000	0,00	0,00
0,1	3,507	5,584	0,323	0,501	$4,81 \cdot 10^2$	$4,85 \cdot 10^2$
0,2	3,168	5,035	0,602	0,935	$9,58 \cdot 10^2$	$9,62 \cdot 10^2$
0,3	2,993	4,664	0,737	1,194	$1,38 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^3$
0,4	2,918	4,450	0,777	1,285	$1,66 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$
0,5	2,853	4,340	0,802	1,300	$1,80 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$
0,6	2,805	4,257	0,815	1,323	$1,80 \cdot 10^3$	$1,84 \cdot 10^3$
0,7	2,769	4,229	0,821	1,328	$1,66 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^3$
0,8	2,729	4,187	0,826	1,333	$1,33 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$
0,9	2,565	3,990	0,840	1,350	$8,24 \cdot 10^2$	$8,79 \cdot 10^2$
1,0	0,000	0,000	0,909	1,433	0,00	0,00

elektronisch geregeltem Manostaten. Jeglicher Kreislauf zur Erhöhung der Meßgenauigkeit verbietet sich hier aus dem oben genannten Grunde.

Aus dem gemessenen Dampfdruck p berechnen wir nach dem Iterationsverfahren von *Boissonas*¹³ den Partialdampfdruck p_1 bzw p_2 des Triphenylmethans bzw. Schwefels (S₈). Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 3 und 4 angegeben. Den ursprünglich experimentell bestimmten

¹³ *Ch. G. Boissonas*, Helv. chim. acta **22**, 541 (1939).

Gesamtdampfdruck p entnimmt man nach der Beziehung $p = p_1 + p_2$ leicht den Tabellen. Die isothermen Dampfdruckkurven zeigen weder Maxima noch Minima. Azeotrope Punkte sind also nicht vorhanden.

Da der höchste Wert von p rund 6 Torr beträgt, kann die Realgaskorrektur vernachlässigt werden. Weil außerdem Schwefel im Dampf vorwiegend als S_8 vorkommt (vgl. oben), braucht eine Korrektur in bezug auf chemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülararten in der Gasphase ebenfalls nicht angebracht zu werden. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich die zusätzliche molare Freie Enthalpie \bar{G}^E der flüssigen Mischung¹⁴ nach folgender Formel¹¹:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = (1-x) \ln \frac{p_1}{p_{01}(1-x)} + x \ln \frac{p_2}{p_{02}x}. \quad (13)$$

Hierin ist R ($\approx 8,314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) die Gaskonstante und p_{01} bzw. p_{02} der Dampfdruck des reinen flüssigen Triphenylmethans bzw. Schwefels bei der betrachteten Temperatur T . Die Werte für p_{01} und p_{02} gehen aus den Tab. 3 und 4 hervor.

Die mit Hilfe von Gl. (13) ermittelten Werte von \bar{G}^E , die praktisch für 1 atm gelten, finden sich in den Tab. 3 und 4. Wir bemerken, daß bei unserem System \bar{G}^E stets positiv ist.

Mischungswärme

Unsere letzte experimentelle Untersuchung gilt der kalorimetrischen Bestimmung der molaren Zusatzenthalpie (molaren Mischungsenthalpie, molaren Mischungswärme) \bar{H}^E für das flüssige System Triphenylmethan—Schwefel. Es wird wiederum im gesamten Konzentrationsbereich gemessen, und zwar bei 150°C , 160°C , 170°C , 180°C , 190°C und 197°C . Auch diese Messungen sind, soweit uns bekannt, die ersten ihrer Art.

Die Apparatur¹⁵ ist ein Hochtemperaturkalorimeter nach Wittig¹⁶. Es handelt sich um ein elektrisch geeichtes Kalorimeter aus Aluminium, das von einem Doppelthermostaten umgeben ist. Die Temperatur des Innenthermostaten (Aluminium) liegt etwa 10°C über derjenigen des Außenthermostaten (Ofenrohr aus Sillimanit). Bei unseren Versuchen bleibt die Temperatur des Innenthermostaten konstant. Die Differenz zwischen dieser Temperatur und derjenigen des Kalorimeters, hervorgerufen durch das Mischen der reinen flüssigen Komponenten in einem Mischgefäß mit Rührer, wird als Funktion der Zeit gemessen. Daraus

¹⁴ Eine molare Zusatzfunktion \bar{Z}^E („molar excess function“) ist definiert als Differenz zwischen der molaren Größe der wirklichen Mischung und derjenigen einer idealen Mischung derselben Zusammensetzung bei den vorgegebenen Werten von Temperatur und Druck.

¹⁵ M. Rehse, Dissert. Techn. Hochsch. Aachen 1964.

¹⁶ F. E. Wittig und F. Huber, Z. Elektrochem. **60**, 1181 (1956); F. E. Wittig und W. Schmatz, *ibid.* **63**, 470 (1959).

wird die Mischungswärme ermittelt. Die Ergebnisse, die wiederum praktisch für 1 atm gelten, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Ähnlichen Verlauf der Funktion $\bar{H}^E(x)$ findet man für das flüssige System 1,3,5-Triphenylbenzol—Schwefel, das vor kurzem im hiesigen Laboratorium (*P. Steinmetz*) bei 175° C, 180° C, 185° C, 190° C und 195° C kalorimetrisch untersucht worden ist.

Wenn man für Triphenylmethan—Schwefel die Funktion $\frac{\bar{H}^E}{x(1-x)}$ gegen x bei jeder der sechs Meßtemperaturen (Tab. 5) aufträgt, erhält

Tabelle 5. System Triphenylmethan—Schwefel: Für die Einheit J mol^{-1} gültige Zahlenwerte der molaren Mischungswärme \bar{H}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen

x	150° C	160° C	170° C	180° C	190° C	197° C
0,1	945	842	665	644	—	426
0,2	1340	1432	1134	797	952	665
0,3	2008	1894	1380	1055	1067	830
0,4	2306	2147	1490	1204	1101	683
0,5	2544	2103	1479	946	743	519
0,6	2411	1848	1102	589	191	34
0,7	2061	1498	681	— 21	— 326	— 496
0,8	1646	1084	145	— 475	— 925	— 847
0,9	1084	360	— 759	— 944	— 845	— 813
0,95	700	— 21	— 790	—	—	— 172
0,975	400	— 155	— 415	—	—	—

man ein aufschlußreiches Bild: Bei 150° C zeigt die Kurve eine schwache Krümmung nach oben, bei 160° C und allen höheren Temperaturen aber eine starke Krümmung nach unten. Demgemäß wird bei 150° C der Verlauf der Funktion annähernd durch den Ansatz

$$\bar{H}^E = \text{const} \cdot x(1-x)$$

beschrieben, während bei höheren Temperaturen ein komplizierteres Verhalten mit negativen Werten von \bar{H}^E für hohe Schwefelkonzentrationen beobachtet wird.

Es liegt der Schluß nahe¹⁵, daß die ziemlich abrupte Änderung des Verlaufs der Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei etwa 160° C mit der oben erwähnten Polymerisation des reinen flüssigen Schwefels zusammenhängt¹⁷.

¹⁷ *Scott* versucht in zwei Abhandlungen^{7, 18}, den Einfluß der Polymerisation des Schwefels auf die thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Schwefelmischungen quantitativ zu erfassen. Er gelangt dabei zu einer in groben Zügen richtigen Wiedergabe der von uns¹⁵ am System Triphenylmethan—Schwefel gemessenen Mischungswärme.

¹⁸ *R. L. Scott, J. Physic. Chem.* **69**, 261 (1965).

Thermodynamische Funktionen

Außer der zusätzlichen molaren freien Enthalpie \bar{G}^E und der molaren Zusatzenthalpie \bar{H}^E betrachten wir jetzt noch die molare Zusatzentropie \bar{S}^E . Die genannten molaren Zusatzfunktionen hängen von der Temperatur T , dem Druck P und der Zusammensetzung der flüssigen Mischphase ab, die wir wiederum durch den Molenbruch x der Komponente 2 (des Schwefels bei unserem System) beschreiben. Es gelten die allgemeinen Zusammenhänge¹¹:

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E, \quad (14)$$

$$\bar{S}^E = - \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_{P, x}, \quad (15)$$

$$\bar{H}^E = - T^2 \left(\frac{\partial \bar{G}^E/T}{\partial T} \right)_{P, x}. \quad (16)$$

Da wir die Werte der Zustandsfunktionen nur bei Atmosphärendruck betrachten und uns für die Volumeneffekte, die auf der Druckabhängigkeit von \bar{G}^E beruhen, nicht interessieren, lassen wir fortan den Druck P als Variable weg.

Während die molare Mischungswärme mit \bar{H}^E identisch ist, berechnet sich die molare Mischungsentropie $\Delta \bar{S}$ aus \bar{S}^E wie folgt¹¹:

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}^E - R [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x]. \quad (17)$$

Aus den experimentellen Werten von \bar{G}^E (Tab. 3 und 4) und \bar{H}^E (Tab. 5) ermitteln wir nach Gl. (14) und (17) die Größen \bar{S}^E und $\Delta \bar{S}$ für Triphenylmethan—Schwefel bei 160° C, 170° C, 180° C und 190° C (Tab. 6). In Abb. 6 (160° C) und Abb. 7 (190° C) zeigen wir die Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Theoretisch sollten die so bestimmten Werte von \bar{S}^E mit den nach Gl. (15) aus der Temperaturabhängigkeit von \bar{G}^E ber. Werten übereinstimmen. Praktisch läßt die mangelnde Genauigkeit unserer Dampfdruckmessungen eine Differentiation nach der Temperatur nicht zu. Selbst bei sehr präzisen Partialdampfdruckmessungen an weniger problematischen Systemen liefert eine solche Konsistenzprüfung selten befriedigende Ergebnisse.

Wie aus Tab. 6 hervorgeht, ist $\Delta \bar{S}$ für $x = 0,9$ bei 170° C, 180° C und 190° C negativ. In Gl. (17) überwiegen aber, wie sich zeigen läßt^{11, 20}, in noch größerer Nähe von $x = 1$ die logarithmischen Terme, so daß $\Delta \bar{S}$ zwischen $x = 0,9$ und $x = 1$ wieder positiv wird.

Eine Regelmäßigkeit, die bei Betrachtung der Abbildungen und Tabellen sofort auffällt, ist folgende: Obwohl die Größen $\bar{H}^E(x)$ und $\bar{S}^E(x)$ recht komplizierten Verlauf, zum Teil mit Vorzeichenwechsel, aufweisen,

Tabelle 6. System Triphenylmethan—Schwefel: Molare Zusatzentropie \bar{S}^E und molare Mischungsentropie $\Delta\bar{S}$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen, berechnet nach Gl. (14) und (17) aus den Meßdaten in den Tab. 3, 4 und 5

x	160° C		170° C		180° C		190° C	
	\bar{S}^E J °K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta\bar{S}$ J °K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{S}^E J °K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta\bar{S}$ J °K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{S}^E J °K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta\bar{S}$ J °K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{S}^E J °K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta\bar{S}$ J °K ⁻¹ mol ⁻¹
0,1	0,86	3,57	0,43	3,14	0,36	3,06	0,08	2,79
0,2	1,16	5,32	0,44	4,60	0,10	4,26	— 0,08	4,08
0,3	1,33	6,41	0,09	5,17	— 0,41	4,67	— 0,68	4,41
0,4	1,33	6,93	— 0,27	5,33	— 1,01	4,59	— 1,23	4,37
0,5	0,93	6,70	— 0,61	5,15	— 1,88	3,88	— 2,28	3,49
0,6	0,37	5,96	— 1,27	4,33	— 2,67	2,93	— 3,56	2,04
0,7	— 0,14	4,94	— 2,12	2,96	— 3,71	1,37	— 4,42	0,66
0,8	— 0,38	3,78	— 2,63	1,53	— 4,08	0,08	— 5,04	— 0,88
0,9	— 0,90	1,81	— 3,19	— 0,49	— 3,90	— 1,20	— 3,73	— 1,03

ist die Funktion $\bar{G}^E(x)$ stets nahezu symmetrisch (parabolisch). Diese *Symmetrieregeln* wurde bereits 1950 bzw. 1951 aufgestellt¹⁹ und hat sich seitdem bei binären Nichtelektrolytlösungen immer wieder bestätigt²⁰.

Der obere bzw. untere kritische Punkt liegt für das System Triphenylmethan—Schwefel nach Tab. 2 bei 150° C ($x_K \approx 0,5$) bzw. bei 198° C

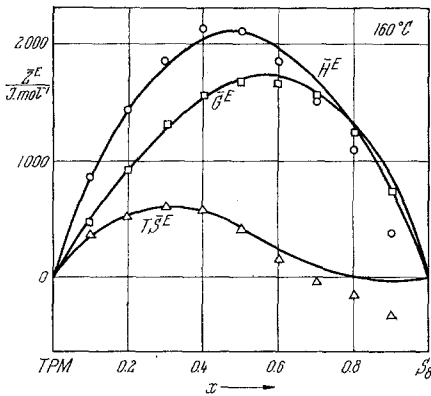


Abb. 6.

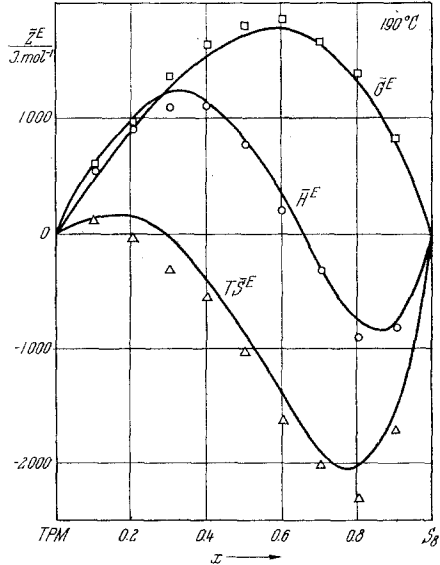


Abb. 7.

Abb. 6. Triphenylmethan—Schwefel bei 160° C: Die Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ (gemeinsames Symbol: \bar{Z}^E) in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

— ber. nach Gl. (18) bis (21) und Tab. 7

○ □ △ gemessen (Tab. 3, 5 und 6)

Abb. 7. Triphenylmethan—Schwefel bei 190° C: Die Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ (gemeinsames Symbol: \bar{Z}^E) in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Schwefels

— ber. nach Gl. (18) bis (21) und Tab. 7

○ □ △ gemessen (Tab. 4, 5 und 6)

($x_K \approx 0,85$). Wenn wir also in Abb. 6 (160° C) bzw. Abb. 7 (190° C) sowie in den zugehörigen Tabellen die Werte von \bar{G}^E , \bar{H}^E , \bar{S}^E und $\Delta \bar{S}$ für $x = x_K$ ablesen, erlangen wir eine annähernde Kenntnis dieser Zustandsfunktionen am oberen bzw. unteren kritischen Entmischungspunkt. Zunächst verifizieren wir, daß die allgemeinen Aussagen der Thermodynamik¹¹ über die Krümmung der Funktionen $\bar{G}^E(x)$, $\bar{H}^E(x)$, $\bar{S}^E(x)$ und $\Delta \bar{S}(x)$ an den kritischen Punkten erfüllt sind. Sodann stellen wir fest, daß eine von

¹⁹ R. Haase, Z. physik. Chem. **194**, 217 (1950) (Fußnote ²⁷ auf S. 233); Z. Elektrochem. **55**, 29 (1951).

²⁰ R. Haase, Z. Elektrochem. **62**, 1043 (1958).

*Rehage*²¹ aufgefundene Regel ebenfalls zutrifft. Nach dieser Regel haben Funktionswert und Krümmung der genannten Zustandsgrößen am kritischen Entmischungspunkt stets entgegengesetzte Vorzeichen. Dies führt auf folgende Aussagen^{11, 21, 22}:

1. Nur Systeme mit positiven Werten von \bar{G}^E entmischen sich.

2. Im Falle eines oberen kritischen Punktes verläuft der Mischungsvorgang endotherm, im Falle eines unteren kritischen Punktes exotherm.

3. An einem oberen kritischen Punkt ist die Mischungsentropie positiv, an einem unteren kritischen Punkt negativ.

Wie ein Blick auf die Tab. 5 und 6 sowie auf Abb. 6 und Abb. 7 lehrt, werden auch diese Aussagen von unseren Messungen bestätigt.

Zur analytischen Darstellung der molaren Zusatzfunktionen gehen wir von der Reihenentwicklung nach *Redlich* und *Kister*²³ aus. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf die Verwendung von drei empirischen Parametern (B_0, B_1, B_2):

$$\bar{G}^E = x(1-x)[B_0 + B_1(2x-1) + B_2(2x-1)^2]. \quad (18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter beschreiben wir durch einen Ansatz mit je drei Konstanten ($\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ usw.):

$$B_0 = \alpha_0 + \beta_0 T + \gamma_0 T \ln \frac{T}{T^+}, \quad (19 a)$$

$$B_1 = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T \ln \frac{T}{T^+}, \quad (19 b)$$

$$B_2 = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T \ln \frac{T}{T^+}, \quad (19 c)$$

worin wir die Abkürzung $T^+ \equiv 1^\circ\text{K}$ benutzt haben. Aus Gl. (18) und (19) folgt mit Gl. (14) und (15) oder (16):

$$\begin{aligned} \bar{H}^E = x(1-x)[\alpha_0 - \gamma_0 T + (\alpha_1 - \gamma_1 T)(2x-1) + \\ + (\alpha_2 - \gamma_2 T)(2x-1)^2], \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}^E = -x(1-x) \left[\beta_0 + \gamma_0 + \gamma_0 \ln \frac{T}{T^+} + \left(\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_1 \ln \frac{T}{T^+} \right) (2x-1) + \right. \\ \left. + \left(\beta_2 + \gamma_2 + \gamma_2 \ln \frac{T}{T^+} \right) (2x-1)^2 \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

²¹ G. Rehage, Z. Naturforschg. **10 a**, 300 (1955).

²² R. Haase und G. Rehage, Z. Elektrochem. **59**, 994 (1955).

²³ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

Der Ansatz (19) bedeutet hiernach, daß die zusätzliche molare Wärmekapazität für konstanten Druck als temperaturunabhängig vorausgesetzt wird¹¹.

Wir verwenden beim System Triphenylmethan—Schwefel für das Temperaturintervall von 160° C bis 190° C die Konstanten in Tab. 7.

Tabelle 7. System Triphenylmethan—Schwefel: Für 160° C bis 190° C gültige Werte der Konstanten in Gl. (19) bis (21)

Größe	Einheit	Zahlenwert
α_0	J mol ⁻¹	85 616
α_1	J mol ⁻¹	119 043
α_2	J mol ⁻¹	92 048
β_0	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	— 1 263
β_1	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	— 1 956
β_2	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	— 1 507
γ_0	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	178
γ_1	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	277
γ_2	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	213

Wie aus Abb. 6 und Abb. 7 hervorgeht, stimmen die mit den Konstanten in Tab. 7 berechneten molaren Zusatzfunktionen annähernd mit den experimentellen Werten überein.

Auch kann man sich davon überzeugen, daß die obigen Konstanten im betrachteten Temperaturbereich nicht auf Entmischung führen. Dazu untersucht man am einfachsten die Größe ψ , die durch Gl. (5) definiert ist und für die nach Gl. (18) gilt:

$$\psi = RT + x(1-x) \left(\frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial x^2} \right)_{T,P} = RT - x(1-x) [2 B_0 - 6 B_1 + 10 B_2 + 12 B_1 x - 48 B_2 x(1-x)].$$

Gemäß Gl. (6) bis (8) muß bei Fehlen von Entmischung die Funktion $\psi(x)$ bei jeder Temperatur überall positiv sein, darf also keine Nullstellen aufweisen.

Bei höheren Genauigkeitsansprüchen hat man sowohl in Gl. (18) als auch in Gl. (19) eine größere Zahl von freien Parametern einzusetzen, insbesondere dann, wenn man die Koordinaten der beiden kritischen Entmischungspunkte richtig wiedergeben will.