

## Vorhersage alyotroper Effekte in ternären flüssigen Systemen

Horst Schubert<sup>\*</sup>

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4020 Halle (Saale),  
Deutsche Demokratische Republik

### Prediction of Alyotropic Effects in Ternary Liquid Systems

**Summary.** After a short introduction into the phenomenon of alyotropism inequalities are derived by use of a general Redlich-Kister statement in the enlargement to ternary systems, recommended by Kohler. This allows to predict alyotropic effects, which is demonstrated on some examples. For the first time, alyotropism can be predicted in this way not only for systems with a continuous miscibility gap, but also for systems with a one-sided miscibility gap.

**Keywords.** Alyotropism; Extraction; LL-phase equilibria; Selectivity; Ternary systems.

### Einleitung

Entsprechend der in [1] dargelegten Definition spricht man von Alyotropismus, wenn in einem ternären flüssigen entmischenden System 1/2/3 eine Konnode im LL-Gleichgewicht existiert, die die Eigenschaft hat, mit einer Linie konstanten relativen Molenbruches zusammenzufallen. Dabei sind relative Molenbrüche  $x_1$  bzw.  $x_2$  durch

$$x_1 \equiv \frac{x_1}{x_1 + x_2} = 1 - x_2 \equiv 1 - \frac{x_2}{x_1 + x_2} \quad (1)$$

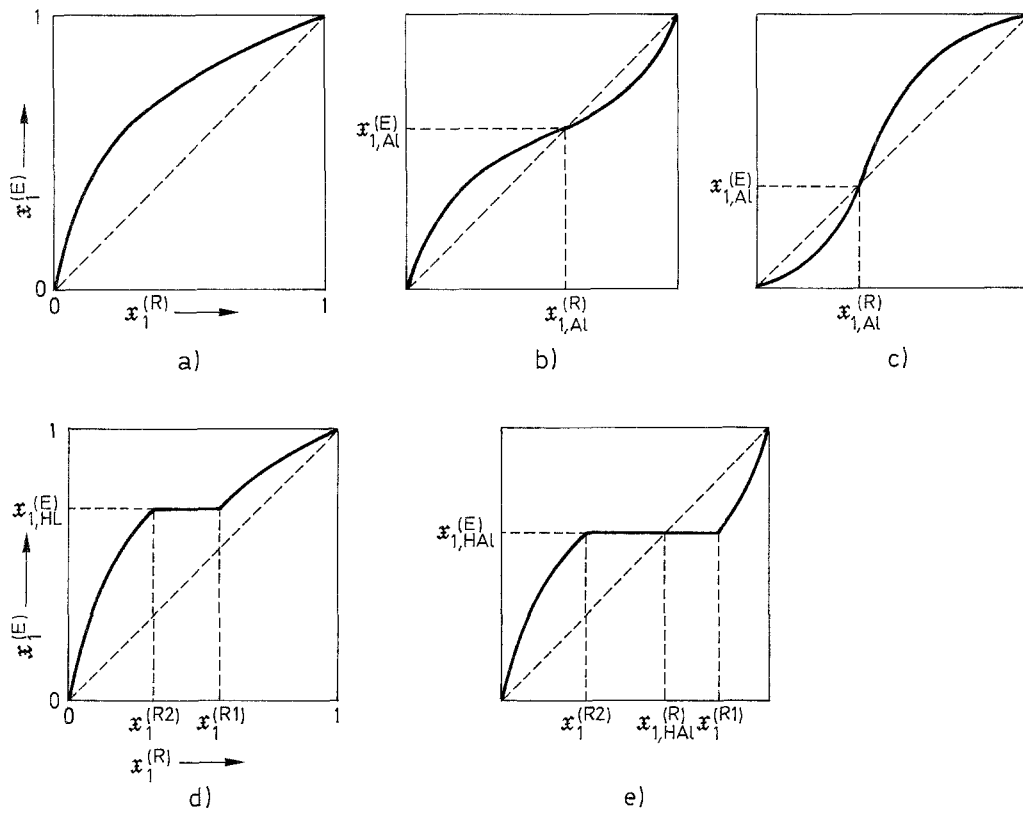
definiert;  $x_1 = \text{const}$  sind im Gibbsschen Dreieckskoordinatensystem Linien, die durch den die Komponente 3 repräsentierenden Eckpunkt verlaufen. Bezeichnet man den der Komponente 3 (in der Extraktions-Trenntechnik das „Extraktiv-Lösungsmittel“) benachbart liegenden Binodalkurvenzweig als E-Zweig („Extraktphase“) und den der Basisseite 1/2 (mit den in der Extraktionspraxis zu trennenden Substanzen 1 und 2) benachbart liegenden Binodalkurvenzweig als R-Zweig („Refinatphase“), so gilt für die alyotrope Konnode

$$x_{1,Al}^{(E)} = x_{1,Al}^{(R)} \quad (2)$$

siehe hierzu Abb. 1.

<sup>\*</sup> Herrn Prof. Dr. F. Kohler zu seinem 65. Geburtstag gewidmet





**Abb. 2.** Grundmuster von LL-Gleichgewichtskurven für Systeme mit „durchgehenden“ Mischungslücken: (a) ohne Ausbildung signifikanter Zustände; (b) mit Ausbildung eines positiven (Homo-) Alyotrops; (c) mit Ausbildung eines negativen (Homo-) Alyotrops; (d) mit Ausbildung eines Hetero-Lyotrops (bei Vorhandensein eines dreiphasigen LLL-Gleichgewichtes); (e) mit Ausbildung eines Hetero-Alyotrops (bei Vorhandensein eines dreiphasigen LLL-Gleichgewichtes)

Berücksichtigt man die Konnodenbedingung

$$a_k^{(\psi)} \equiv x_k^{(\psi)} f_k^{(\psi)} = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad x_k^{(E)} f_k^{(E)} = x_k^{(R)} f_k^{(R)} \quad (k = 1, 2, 3), \quad (6)$$

so folgt aus (3) außerdem

$$\beta = \frac{f_1^{(R)} f_2^{(E)}}{f_1^{(E)} f_2^{(R)}} \quad (7)$$

oder

$$\ln \beta = \ln \frac{f_1^{(R)}}{f_2^{(R)}} - \ln \frac{f_1^{(E)}}{f_2^{(E)}}, \quad (8)$$

und Gl. (8) geht im Fall einer alyotropen Situation in

$$\ln \frac{f_{1,Al}^{(R)}}{f_{2,Al}^{(R)}} = \ln \frac{f_{1,Al}^{(E)}}{f_{2,Al}^{(E)}} \quad (9)$$

über. Somit erlaubt eine Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten  $f_k$  prinzipiell die Erfassung der LLE-Eigenschaften.

Nach dem soeben Dargelegten ist unschwer die Analogie zum Azeotropismus bei binären Systemen im VL-Gleichgewicht zu erkennen, wo  $x''_{1,Az} = x'_{1,Az}$  bzw.  $\ln \alpha_{Az} = 0$  gilt, Homo- wie Hetero-Azeotropismus bekannt ist und bei Auswechseln von  $\beta$  durch  $\alpha$  in (5) zwischen positivem und negativem Azeotropismus unterschieden wird.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Konsequenzen für die Praxis*

In der Extraktionstechnik sind alyotrope Systeme wenig brauchbar, da – ähnlich den azeotropen Systemen in der Destillationstechnik – die Existenz einer alyotropen Konnode zunächst eine Schranke für die vollständige Trennbarkeit der Substanzen 1 und 2 durch Extraktion mit einem Lösungsmittel 3 darstellt. Man hat allgemein zwei Möglichkeiten, alyotrope Situationen zu beseitigen:

1. Verwendung eines Extraktions-Lösungsmittelgemischs 3/4;
2. Geänderte Wahl der thermischen Betriebsbedingungen  $T$  bzw.  $p$ . Näheres hierzu in [2].

Für die Praxis ist es jedoch vor allem wichtig zu wissen, wann mit dem Auftreten alyotroper Erscheinungen gerechnet werden muß bzw. wann Alyotropismus nicht zu erwarten ist. Der Behandlung dieser Fragen sollen vorrangig die nachfolgenden Ausführungen dienen.

### *Vorhersage alyotroper Phänomene*

Wir nehmen an, daß sich die molare freie Exzeßenthalpie  $Q_{ij}$  der drei binären flüssigen Randsysteme  $i/j$  in einem ternären Gesamtsystem 1/2/3 der Einfachheit halber durch Redlich-Kister-Ansätze

$$Q_{ij} = [A_{ij} + B_{ij}(x_i - x_j) + C_{ij}(x_i - x_j)^2] x_i x_j \quad (10)$$

mit den Grenz-Aktivitätskoeffizienten

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \ln f_i \equiv \ln f_{i(i)} = A_{ij} - B_{ij} + C_{ij} \quad (11 a)$$

und

$$\lim_{x_j \rightarrow 0} \ln f_j \equiv \ln f_{j(i)} = A_{ij} - B_{ij} + C_{ij}, \quad (11 b)$$

siehe [3], beschreiben lassen und für das ternäre System 1/2/3 die entsprechende Exzeßgröße nach einem Vorschlag von Kohler [4] durch

$$\begin{aligned} Q = & \left[ A_{13} + B_{13} \frac{x_1 - x_3}{x_1 - x_3} + C_{13} \left( \frac{x_1 - x_3}{x_1 + x_3} \right)^2 \right] x_1 x_3 \\ & + \left[ A_{23} + B_{23} \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} + C_{23} \left( \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} \right)^2 \right] x_2 x_3 \\ & + [A_{12} + B_{12}(x_1 - x_2) + C_{12}(x_1 - x_2)^2] x_1 x_2 \end{aligned} \quad (12)$$

mit  $x_3 \equiv 1 - x_1 - x_2$  genährt wiedergegeben werden kann. Dann ist

$$\begin{aligned}
\ln \frac{f_1}{f_2} &\equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_T - \left( \frac{\partial Q}{\partial x_2} \right)_T \\
&= \left[ A_{13} + B_{13} \frac{x_1 - x_3}{x_1 + x_3} + C_{13} \left( \frac{x_1 - x_3}{x_1 + x_3} \right)^2 \right] x_3 \\
&\quad - \left[ A_{23} + B_{23} \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} + C_{23} \left( \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} \right)^2 \right] x_3 \\
&\quad - [A_{12} + B_{12}(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) + C_{12}(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2](x_1 - x_2) \\
&\quad + 2[B_{12} + 2C_{12}(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)]\bar{x}_1\bar{x}_2(1 - x_3) \\
&\quad + 2 \left[ B_{13} + 2C_{13} \frac{x_1 - x_3}{x_1 + x_3} \right] \frac{x_1 x_3^2}{(x_1 + x_3)^2} \\
&\quad - 2 \left[ B_{23} + 2C_{23} \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} \right] \frac{x_2 x_3^2}{(x_2 + x_3)^2}. \tag{13}
\end{aligned}$$

Nimmt man an, daß für den R-Binodalkurvenzweig und ebenso für den E-Binodalkurvenzweig genähert

$$1 - x_3^{(R)} \equiv x_1^{(R)} + x_2^{(R)} \approx 1 \tag{14}$$

bzw.

$$x_3^{(E)} \equiv 1 - (x_1^{(E)} + x_2^{(E)}) \approx 1 \tag{15}$$

gelten, so wird aus (13)

$$\begin{aligned}
\ln \frac{f_1^{(R)}}{f_2^{(R)}} &\approx [(A_{13} + B_{13} + C_{13}) - (A_{23} + B_{23} + C_{23})]x_3^{(R)} \\
&\quad - [A_{12} + B_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)}) + C_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)})^2](x_1^{(R)} - x_2^{(R)}) \\
&\quad + 2[B_{12} + 2C_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)})]\bar{x}_1^{(R)}\bar{x}_2^{(R)} \tag{16}
\end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
\ln \frac{f_1^{(E)}}{f_2^{(E)}} &\approx [(A_{13} - B_{13} + C_{13}) - (A_{23} - B_{23} + C_{23})]x_3^{(E)} \\
&\quad - [A_{12} + B_{12}(\bar{x}_1^{(E)} - \bar{x}_2^{(E)}) + C_{12}(\bar{x}_1^{(E)} - \bar{x}_2^{(E)})^2](x_1^{(E)} - x_2^{(E)}). \tag{17}
\end{aligned}$$

Für die relative Löslichkeit folgt dann gemäß (8) unter Beachtung der Ausdrücke (11)

$$\begin{aligned}
\ln \beta &\approx [(\ln f_{3(1)} - \ln f_{3(2)})x_3^{(R)} - (\ln f_{1(3)} - \ln f_{2(3)})x_3^{(E)}] \\
&\quad - [A_{12} + B_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)}) + C_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)})^2](x_1^{(R)} - x_2^{(R)}) \\
&\quad + [A_{12} + B_{12}(\bar{x}_1^{(E)} - \bar{x}_2^{(E)}) + C_{12}(\bar{x}_1^{(E)} - \bar{x}_2^{(E)})^2](x_1^{(E)} - x_2^{(E)}) \\
&\quad + 2[B_{12} + 2C_{12}(\bar{x}_1^{(R)} - \bar{x}_2^{(R)})]\bar{x}_1^{(R)}\bar{x}_2^{(R)}. \tag{18}
\end{aligned}$$

Geht man bei angenommener, von Seite (2) zu Seite (1) „durchgehender“ Mischungslücke zu den Rändern (2) und (1) über, so wird, wieder unter Beachtung von (11),

$$\begin{aligned} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \beta &\equiv \ln \beta_{(2)} \\ &\approx (\ln f_{3(1)} - \ln f_{3(2)}) x_{3(2)}^{(R)} - (\ln f_{1(3)} - \ln f_{2(3)}) x_{3(2)}^{(E)} + \ln f_{1(2)} (x_{2(2)}^{(R)} - x_{2(2)}^{(E)}) \\ &\equiv (\ln f_{2(3)} - \ln f_{1(3)} + \ln f_{1(2)}) x_{3(2)}^{(E)} - (\ln f_{3(2)} - \ln f_{3(1)} + \ln f_{1(2)}) x_{3(2)}^{(R)} \end{aligned} \quad (19 \text{ a})$$

sowie

$$\begin{aligned} \lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln \beta &\equiv \ln \beta_{(1)} \\ &\approx (\ln f_{3(1)} - \ln f_{3(2)}) x_{3(1)}^{(R)} - (\ln f_{1(3)} - \ln f_{2(3)}) x_{3(1)}^{(E)} - \ln f_{2(1)} (x_{1(1)}^{(R)} - x_{1(1)}^{(E)}) \\ &\equiv (\ln f_{2(3)} - \ln f_{1(3)} - \ln f_{2(1)}) x_{3(1)}^{(E)} - (\ln f_{3(2)} - \ln f_{3(1)} - \ln f_{2(1)}) x_{3(1)}^{(R)} \end{aligned} \quad (19 \text{ b})$$

in Übereinstimmung mit Aussagen, die bereits in [1] für den spezielleren Fall der Anwendbarkeit zweiseitiger Porter-Ansätze gegeben wurden.

Hat man das entmischende System so justiert, daß sich die Mischungslücke zur Seite (2) merklich verbreitert, so wird im allgemeinen

$$\ln f_{2(3)} > \ln f_{1(3)}, \quad \ln f_{3(2)} > \ln f_{3(1)} \quad (20 \text{ a})$$

neben

$$|\ln f_{i(3)}; \ln f_{3(i)}| \gg |\ln f_{1(2)}; \ln f_{2(1)}| \quad (i = 1; 2) \quad (20 \text{ b})$$

sein. Ist insbesondere

$$|\ln f_{2(3)} - \ln f_{1(3)}| \approx |\ln f_{i(j)}| \quad (i; j = 1; 2), \quad (21 \text{ a})$$

aber

$$\ln f_{3(2)} \gg \ln f_{3(1)} + \text{Max} |\ln f_{1(2)}; \ln f_{2(1)}| \quad (21 \text{ b})$$

und damit zugleich (siehe [2], Kap. 1.1.5)

$$x_{3(2)}^{(E)} \approx x_{3(1)}^{(E)}, \quad x_{3(2)}^{(R)} \ll x_{3(1)}^{(R)}, \quad (21 \text{ c})$$

so ist mit dem Auftreten von Alyotropismus zu rechnen. Ist hingegen

$$\ln f_{2(3)} \gg \ln f_{1(3)} + \text{Max} |\ln f_{1(2)}; \ln f_{2(1)}|, \quad (22 \text{ a})$$

aber

$$|\ln f_{3(2)} - \ln f_{3(1)}| \gtrsim |\ln f_{i(j)}| \quad (i; j = 1; 2) \quad (22 \text{ b})$$

und damit zugleich (siehe [2], Kap. 1.1.5)

$$x_{3(2)}^{(E)} \gg x_{3(1)}^{(E)}, \quad x_{3(2)}^{(R)} \approx x_{3(1)}^{(R)}, \quad (22 \text{ c})$$

so kann auf Nichtvorhandensein von Alyotropismus geschlossen werden. Diese Aussage ist geometrisch leicht darstellbar, siehe Abb. 3: Alyotropismus ist zu erwarten, wenn der E-Binodalkurvenzweig schwach, hingegen der R-Binodalkurvenzweig stark gekrümmt verläuft; andererseits liegt relativ gute Selektivität vor, wenn umgekehrt der E-Binodalkurvenzweig stark, der R-Binodalkurvenzweig hingegen schwach gekrümmt verläuft.

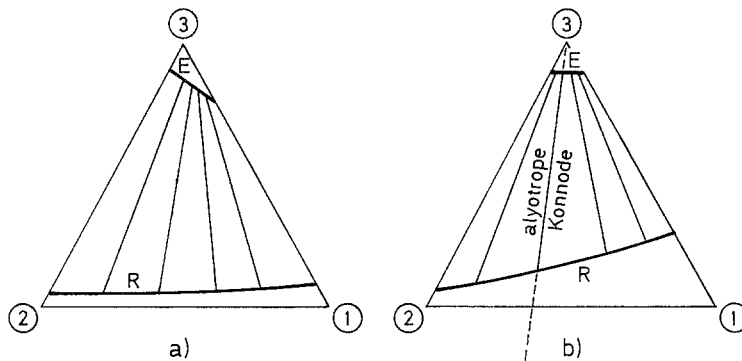


Abb. 3. Geometrische Lagen der Binodalkurvenzweige R und E: (a) bei guter Selektivität des Systems 1/2/3; (b) bei Vorliegen von Alyotropismus im System 1/2/3

### Beispiele für durchgehende Mischungslücken

(1) System  $C_6H_{11}CH_3/n-C_7H_{16}/C_6H_5NH_2$  (1/2/3) bei 25 °C [5]:

$$\begin{aligned} x_3^{(E)}(2) &= 0.942, & x_3^{(E)}(1) &= 0.838 & \rightarrow & |\Delta x_3^{(E)}| = 0.104, \\ x_3^{(R)}(2) &= 0.079, & x_3^{(R)}(1) &= 0.125 & \rightarrow & |\Delta x_3^{(R)}| = 0.046. \end{aligned}$$

Die geometrischen Verläufe der Binodalkurvenzweige lassen relativ gute Selektivität vermuten. In der Tat lassen sich neben den geschätzten Werten

$$\lg f_{1(2)} \approx \lg f_{2(1)} \approx 0.01$$

mit Hilfe eines zweiseitigen Porter-Ansatzes (siehe [3]) folgende Grenzaktivitätskoeffizienten errechnen:

$$\begin{aligned} \lg f_{2(3)} &= 1.362, & \lg f_{1(3)} &= 1.068 & \rightarrow & |\Delta \lg f_{i(3)}| = 0.294, \\ \lg f_{3(2)} &= 1.274, & \lg f_{3(1)} &= 1.116 & \rightarrow & |\Delta \lg f_{3(i)}| = 0.158. \end{aligned}$$

Da somit die Beziehungen (22) in grober Näherung erfüllt sind, erhält die ausgesprochene Vermutung einen erhöhten Wahrscheinlichkeitszuwachs. In der Tat ergeben die Grenzwerte der relativen Löslichkeit nach (19)

$$\lg \beta_{(2)} = 0.273, \quad \lg \beta_{(1)} = 0.219,$$

und Saffert konnte 1968 (Zitat in [6]) zeigen, daß in Widerspruch zu Aussagen in [5] und in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit unseren Rechnungen für den gesamten Konzentrationsbereich  $\lg \beta \approx 0.19 \pm 0.02$  und damit  $> 0$  experimentell gefunden wird.

(2) System  $OC_4H_3CHO/H_3CCOOC_2H_5/H_2O$  (1/2/3) bei 25 °C [7]:

$$\begin{aligned} x_3^{(E)}(2) &= 0.9839, & x_3^{(E)}(1) &= 0.9835 & \rightarrow & |\Delta x_3^{(E)}| = 0.0004, \\ x_3^{(R)}(2) &= 0.1386, & x_3^{(R)}(1) &= 0.2216 & \rightarrow & |\Delta x_3^{(R)}| = 0.0830. \end{aligned}$$

Die geometrischen Verläufe der E- und R-Zweige lassen hier alyotropes Verhalten vermuten. In der Tat kann man neben den von Staroske gemessenen Werten [7]

$$\lg f_{1(2)} = 0.2551, \quad \lg f_{2(1)} = 0.0529$$

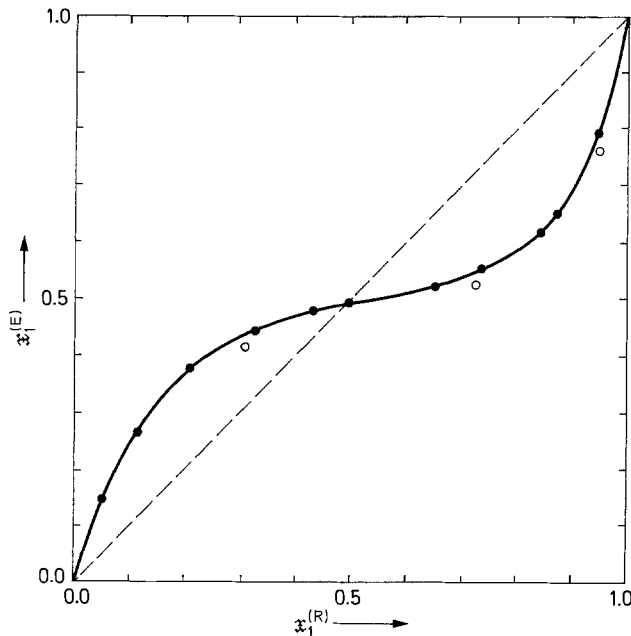


Abb. 4. LL-Gleichgewicht im System Furfural/Ethylacetat/Wasser für 25°C: ● experimentelle Werte nach Staroske (z. Zt. noch unveröffentlicht); ○ experimentelle Werte gemäß [8]

mit Hilfe eines zweiseitigen Porter-Ansatzes (siehe [3]) folgende Grenzaktivitätskoeffizienten ermitteln:

$$\begin{aligned} \lg f_{2(3)} &= 1.8082, & \lg f_{1(3)} &= 1.7846 & \rightarrow & |\Delta \lg f_{i(3)}| = 0.0236, \\ \lg f_{3(2)} &= 1.1477, & \lg f_{3(1)} &= 1.0690 & \rightarrow & |\Delta \lg f_{3(i)}| = 0.0787. \end{aligned}$$

Da hier die Abschätzungen (21) nahezu erfüllt sind, verstärkt sich der Verdacht auf alyotropes Verhalten. In der Tat ergeben die Grenzwerte der relativen Löslichkeit nach (19)

$$\lg \beta_{(2)} = 0.228, \quad \lg \beta_{(1)} = -0.035,$$

und experimentelle Untersuchungen erbrachten in Übereinstimmung mit unseren Rechnungen den Nachweis der Existenz einer alyotropen Konnode [8], siehe auch Abb. 4.

#### Beispiel für eine einseitige Mischungslücke

(3) System  $C_6H_5OH/C_6H_5NH_2/H_2O$  (1/2/3) bei 96.7°C [9], [10]:

$$x_{3(2)}^{(E)} = 0.986, \quad x_{3(2)}^{(R)} = 0.378.$$

Da der Nährungsausdruck (18) unabhängig vom Verlauf der Binodalkurve gewonnen wurde, sollten es auch die hieraus folgenden Aussagen sein. Allerdings muß auf Grund des angegebenen Wertes von  $x_{3(2)}^{(R)}$  bedacht werden, daß die Voraussetzung (14) beim hier vorliegenden System nicht mehr erfüllt ist, so daß eine gewisse Vorsicht geboten erscheint. Aus dem in Abb. 5 gezeigten geometrischen Gesamtverlauf der Binodalkurve kann man immerhin auf Grund obiger Aussagen auf alyotropes Verhalten des Systems schließen. Die Grenzaktivitätskoeffizienten



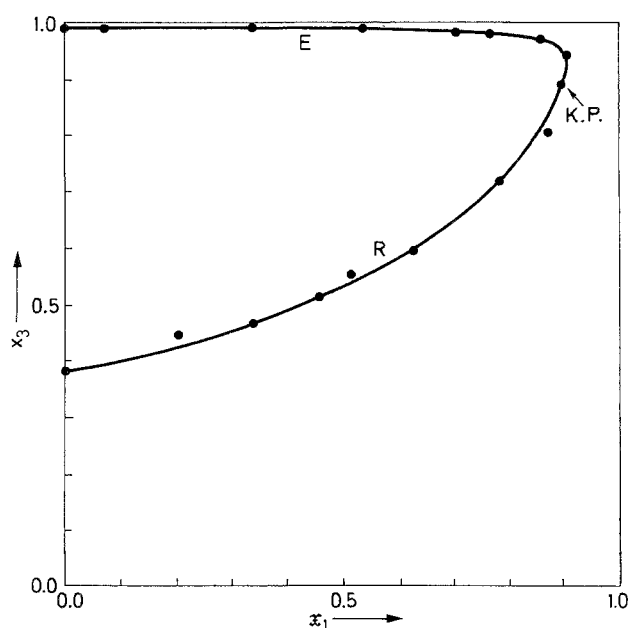


Abb. 5. Verlauf der gesamten Binodalkurve des Systems Phenol/Anilin/Wasser für 96.7°C: ● experimentelle Werte gemäß [9] und [10]

des Basissystems Phenol/Anilin (1/2) kann man nach der bekannten UNIFAC-Methode [11] mit Hilfe der Van-der-Waals-Gruppenvolumen-Parameter

$$r_{\text{ACH}} = 0.5313, \quad r_{\text{ACNH}_2} = 1.0600, \quad r_{\text{ACOH}} = 0.8952,$$

der entsprechende Gruppenoberflächen-Parameter

$$q_{\text{ACH}} = 0.400, \quad q_{\text{ACNH}_2} = 0.816, \quad q_{\text{ACOH}} = 0.680,$$

sowie der Gruppenwechselwirkungs-Parameter  $a_{lk}$  [11], [12]

$l$	$k$		
	$\text{ACH}$	$\text{ACOH}$	$\text{ACNH}_2$
$\text{ACH}$	0	1397	668.2
$\text{ACOH}$	2043	0	119.9
$\text{ACNH}_2$	650.4	-253.1	0

(in der Schreibweise gemäß [2]) für  $t = 96.7^\circ\text{C}$  abschätzen:

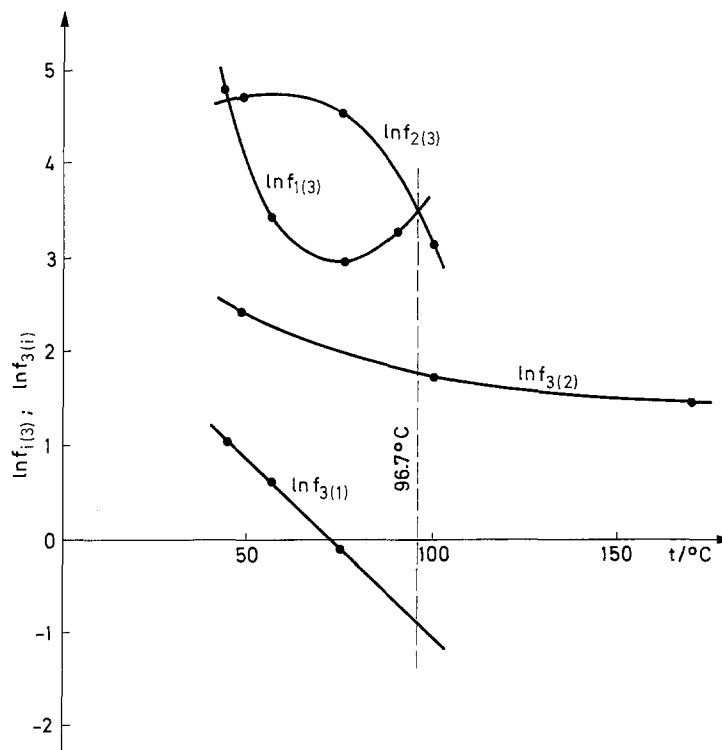
$$\ln f_{1(2)} \approx -0.34, \quad \ln f_{2(1)} \approx -0.61.$$

Ihre negativen Werte stehen im Einklang mit der experimentell festgestellten Existenz eines negativen Azeotrops in diesem System. Die Grenzaktivitätskoeffizienten der Randsysteme Phenol/Wasser (1/3) und Anilin/Wasser (2/3) können interpolativ der der Tabelle 1 entsprechenden Abb. 6 entnommen werden. Man findet

$$\begin{aligned} \ln f_{2(3)} \approx 3.5, \quad \ln f_{1(3)} \approx 3.5 &\rightarrow |\Delta \ln f_{i(3)}| \approx 0.0, \\ \ln f_{3(2)} \approx 1.8, \quad \ln f_{3(1)} \approx -0.9 &\rightarrow |\Delta \ln f_{3(0)}| \approx 2.7. \end{aligned}$$

**Tabelle 1.** Grenzaktivitätskoeffizienten der Systeme 1/3 und 2/3

$t/^\circ\text{C}$	$\ln f_3(1)$	$\ln f_1(3)$	$\ln f_3(2)$	$\ln f_2(3)$	Bemerkungen
44.4	1.082	4.803			Lit. [13]
48.0			2.446	4.742	mit zweis. Porter ber. gemäß [3]
56.3	0.611	3.465			Lit. [14]
75.0	-0.051	2.975		4.498	Lit. [14]
90.0		3.245			Lit. [14]
100			1.757	3.173	Lit. [15]
170			1.475		Lit. [15]

**Abb. 6.** Temperaturgang der Grenzaktivitätskoeffizienten in den Systemen Phenol/Wasser und Anilin/Wasser

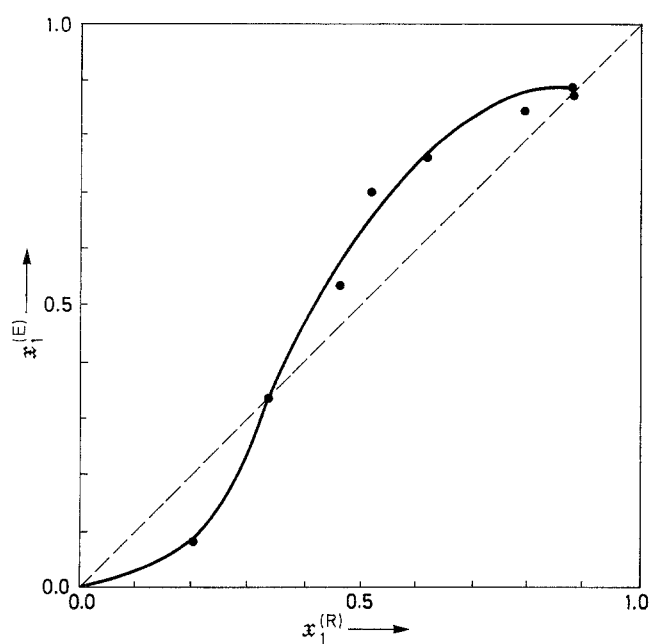
Wie man erkennt, sind die Beziehungen (21) in ihren Größenordnungen erfüllt, so daß damit die Voraussage alyotropen Verhaltens an Wahrscheinlichkeit erheblich zugenommen hat. Da außerdem gemäß (19 a)

$$\ln \beta_{(2)} \approx -1.23 < 0$$

errechnet wird, was in quantitativer Hinsicht infolge der unzureichenden Voraussetzungen freilich wenig besagt, so ist doch das negative Vorzeichen bemerkenswert.

**Tabelle 2.** Experimentelle Konnoden-Daten für das System 1/2/3 bei  $t = 96.7^\circ\text{C}$  (nach [9], [10])

$x_1^{(E)}$	$x_2^{(E)}$	$x_3^{(E)}$	$\bar{x}_1^{(E)}$	$x_1^{(R)}$	$x_2^{(R)}$	$x_3^{(R)}$	$\bar{x}_1^{(R)}$
0.000	0.014	0.986	0.00	0.000	0.622	0.378	0.00
0.0010	0.0140	0.9850	0.07	0.107	0.438	0.455	0.20
0.0052	0.0104	0.9844	0.33	0.175	0.360	0.465	0.33
0.0083	0.0075	0.9842	0.53	0.219	0.262	0.519	0.46
0.0138	0.0057	0.9805	0.71	0.228	0.218	0.554	0.51
0.0180	0.0055	0.9765	0.77	0.248	0.155	0.597	0.62
0.0300	0.0050	0.9650	0.86	0.223	0.064	0.713	0.78
0.0490	0.0055	0.9455	0.90	0.173	0.025	0.802	0.87
0.1006	0.0133	0.8861	0.883	0.1006	0.0133	0.8861	0.883

**Abb. 7.** LL-Gleichgewicht im System Phenol/Anilin/Wasser für  $96.7^\circ\text{C}$ : ● experimentelle Werte nach [9] und [10]; – Glättungskurve

Es signalisiert, daß das wahrscheinliche Alyotrop negativen Charakter hat. In der Tat zeigen die in Tabelle 2 mitgeteilten Werte das Vorliegen von negativem Alyotropismus, der, wie auch Abb. 7 zeigt, bei der Konnode  $\bar{x}_{1, \text{Al}} \approx 0.33$  zu finden ist. Damit haben die Voraussagen ihre Bestätigung gefunden.

## Literatur

- [1] Schubert H. (1975) Chem. Techn. **27**: 671
- [2] Schubert H. (1986) Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion II. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [3] Schubert H. (1972) Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion I. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [4] Kohler F. (1960) Monatsh. Chem. **91**: 738

- [5] Varteressian K. A., Fenske M. R. (1973) *Ind. Engng. Chem.* **29**: 270
- [6] Schubert H. (1970) *Chem. Techn.* **22**: 220
- [7] Staroske J., Schubert H. (1988) *Z. phys. Chemie* **269**: 572
- [8] Landolt-Börnstein (1960) *Zahlenwerte und Funktionen, Band II/2 c.* Springer, Berlin Göttingen Heidelberg, S. 578
- [9] Landolt-Börnstein (1960) *Zahlenwerte und Funktionen, Band II/2 c.* Springer, Berlin Göttingen Heidelberg, S. 652
- [10] Campbell A. N. (1945) *J. Amer. Chem. Soc.* **67**: 981
- [11] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. (1977) *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC.* Elsevier, Amsterdam
- [12] Magnussen Th. (1986) *Phase Equilibria and Separation Processes (Man. 8101).* DTH, Lyngby
- [13] Schubert H., Müller Th. (1987) *Z. phys. Chemie* **268**: 1087
- [14] Schreinemakers F. A. H. (1900) *Z. phys. Chemie* **35**: 459
- [15] Griswold I., Andres D., Arnett E. F., Garland F. M. (1940) *Ind. Engng. Chem.* **32**: 878

*Eingegangen 14. März 1989. Angenommen 31. März 1989*