

Es ist (Substitution $\tau + t = x$):

$$\frac{A}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{\cos \omega t}{(\tau + t)^{3/2}} dt = \cos \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\cos \omega x}{x^{3/2}} dx \\ + \sin \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\sin \omega x}{x^{3/2}} dx,$$

$$\frac{B}{\gamma} = \int_0^\infty \frac{\sin \omega t}{(\tau + t)^{3/2}} dt = \cos \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\sin \omega x}{x^{3/2}} dx \\ - \sin \omega \tau \int_\tau^\infty \frac{\cos \omega x}{x^{3/2}} dx.$$

Also:

$$\frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} = \frac{4}{\tau} \left\{ \left[\cos \omega \tau - \sqrt{\frac{\pi \omega \tau}{2}} + \sqrt{2 \pi \omega \tau} S(\omega \tau) \right]^2 \right. \\ \left. + \left[\sin \omega \tau + \sqrt{\frac{\pi \omega \tau}{2}} - \sqrt{2 \pi \omega \tau} C(\omega \tau) \right]^2 \right\};$$

für $\omega \tau \ll 1$, da $S(x) \rightarrow \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} x^{3/2} \approx 0$,

$$C(x) \rightarrow \sqrt{\frac{2x}{\pi}} \approx 0; \quad \frac{A^2 + B^2}{\gamma^2} \rightarrow \frac{4}{\tau}.$$

¹⁴ F. Ollendorff, Berechnung magnetischer Felder, Springer 1952.

IV. Anwendung der Ollendorff-Formel

Die Ollendorff-Formel für Massekerne¹⁴ gibt die wirksame Permeabilität μ an, wenn in das nichtferromagnetische Grundmaterial kleine ferromagnetische Kugeln mit dem Volumenfüllfaktor p eingebettet sind. Angewandt auf einen Leiter, in dessen Grundmaterial der Leitfähigkeit κ_0 kugelförmige Bezirke der Leitfähigkeit $\kappa' = \kappa_0 + \Delta \kappa'$ eingefügt sind, folgt:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1 + \frac{1+2p}{3} \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}}{1 + \frac{1-p}{3} \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}}.$$

Für kleine Volumenfüllfaktoren $p = v_{\text{ges}}/V$ (v_{ges} = Gesamtvolumen der eingebetteten Teile) und kleine Leitfähigkeitserhöhungen wird

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} \equiv 1 + \frac{\Delta \kappa}{\kappa_0} \rightarrow 1 + p \frac{\Delta \kappa'}{\kappa_0}; \quad \text{also } \Delta \kappa = p \Delta \kappa'.$$

Entsteht die Leitfähigkeitserhöhung $\Delta \kappa'$ der Bezirke durch eine erhöhte Konzentration der Ladungsträger Δn (zur Vereinfachung sei nur eine Trägerart vorausgesetzt) und sind in den Bezirken erhöhter Leitfähigkeit insgesamt ΔN zusätzliche Träger vorhanden, so wird

$$\Delta \kappa' = e \Delta n \mu = e \frac{\Delta N}{v_{\text{ges}}} \mu; \quad \text{mithin } \Delta \kappa = e \frac{\Delta N}{V} \mu.$$

Somit bestimmt nur die Gesamtzahl der zusätzlichen beweglichen Ladungsträger, nicht deren Gruppierung, die wirksame Leitfähigkeitserhöhung.

Thermodynamische Betrachtungen über die Entmischung in flüssigen Zweistoffsystemen

Von GÜNTHER REHAGE

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **10a**, 300–317 [1955]; eingegangen am 29. November 1954)

Ausgehend vom Phasenstabilitätskriterium werden die allgemeinen Bedingungsgleichungen für den kritischen Entmischungspunkt in einer binären Mischphase abgeleitet. Es wird der Verlauf der *Stabilitätsgrenzkurve* und der *Koexistenzkurve* am kritischen Lösungspunkt sowohl im T, x -Diagramm ($P = \text{const}$) als auch im P, x -Diagramm ($T = \text{const}$) betrachtet. Dazu werden die ersten nicht verschwindenden Differentialquotienten der Stabilitätsgrenzkurve und der Koexistenzkurve am kritischen Punkt berechnet. Die Rechnung ergibt, daß die Koexistenzkurve und die Stabilitätsgrenzkurve in der Umgebung eines kritischen Punktes um so flacher verlaufen und sich von um so höherer Ordnung berühren, je mehr Ableitungen der molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch verschwinden. Die Krümmungen der Stabilitätsgrenze und der Koexistenzkurve am kritischen Punkt sind nur dann von Null verschieden, wenn der vierte Differentialquotient der molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch nicht verschwindet. Die Krümmung der Stabilitätsgrenze ist dreimal so groß wie die Krümmung der Koexistenzkurve. Aus den abgeleiteten Formeln folgen in einfacher Weise die notwendigen Bedingungen für die Existenz eines oberen bzw. unteren kritischen Lösungspunktes im T, x - und P, x -Diagramm. Aus einigen allgemeinen empirischen Regeln werden Vorzeichenaussagen für die wichtigsten thermodynamischen Zusatzfunktionen an einem kritischen Punkt im T, x -Diagramm gewonnen. Es wird gezeigt, daß diese Vorzeichenaussagen in einem größeren Bereich oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur für alle Konzentrationen gelten. Die verschiedenen Lösungstypen werden im Hinblick auf ihr Entmischungsverhalten diskutiert. Dabei ergibt sich, daß eine athermische Lösung prinzipiell keinen kritischen Entmischungspunkt besitzen kann. Mit Hilfe einiger spezieller Ansätze für die freie Zusatenthalpie in niedrigmolekularen Nichtelektryolytlösungen wird der Verlauf der Koexistenzkurven an kritischen Punkten im T, x - und P, x -Diagramm näher untersucht.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

A. Die Bedingungsgleichungen für einen kritischen Entmischungspunkt

Es liege ein Zweistoffsysteem mit Mischungslücke vor. Das System enthalte einen oberen oder unteren kritischen Entmischungspunkt, bzw. eine geschlossene Mischungslücke. Wir betrachten lediglich kondensierte koexistierende Phasen, d. h. die Dampfphase wird nicht berücksichtigt. Es werden demnach nur kritische Entmischungspunkte und keine kritischen Verdampfungspunkte behandelt. Wenn im folgenden vom kritischen Punkt (K. P.) gesprochen wird, ist stets der kritische Entmischungspunkt gemeint.

$\bar{G}(T, P, x)$ sei die molare freie Enthalpie der Mischung, T die Temperatur, P der Druck und x der unabhängige Molenbruch. Als unabhängige Variable wählen wir stets T , P und x . Ferner setzen wir:

$$x \equiv x_1, \quad 1 - x \equiv x_2.$$

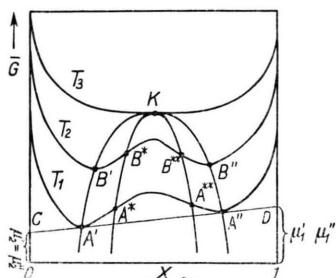


Abb. 1. Die mittlere molare freie Enthalpie einer binären Mischphase mit Mischungslücke. $P = \text{const}$, $T_3 > T_2 > T_1$, K ist ein oberer K. P. im T, x -Diagramm. Die Kurve $A'B'K B''A''$ ist die Koexistenzkurve und die Kurve $A^*B^*K B^{**}A^{**}$ die Stabilitätsgrenze.

In Abb. 1 ist der isotherm-isobare Verlauf der mittleren molaren freien Enthalpie eines Zweistoffsystems mit Mischungslücke, das einen oberen K. P. besitzt, im T, x -Diagramm als Funktion des Molenbruches bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Für das gesamte Diagramm gilt $P = \text{const}$ und für jede $\bar{G}(x)$ -Kurve $T = \text{const}$. K ist der kritische Punkt. Die Kurve $A'B'K B''A''$ ist die Koexistenzkurve (Binodal- oder Konnodalkurve). Die Phasenindizes ' bzw. '' beziehen sich auf den linken bzw. rechten Ast der Koexistenzkurve. Die Berührungsstellen A' und A'' der Doppel-tangente CD mit der $\bar{G}(x)$ -Kurve geben die Werte

¹ R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag, in Vorbereitung. Dasselbst eine ausführliche Behandlung der Stabilitätskriterien und Entmischungsscheinungen.

² Die Gleichung $[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P}=0$ würde einer Phase entsprechen, die sich in bezug auf die Bildung neuer benachbarter Phasen neutral verhält. Dieser Fall, der

von \bar{G} und α für die beiden koexistierenden Phasen an. Die Ordinatenabschnitte OC und $1D$ entsprechen den chemischen Potentialen μ_2 und μ_1 . Es gelten die Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu'_1 = \mu''_1, \quad \mu'_2 = \mu''_2.$$

Die Kurve $A^*B^*K B^{**}A^{**}$, welche die Wendepunkte der $\bar{G}(x)$ -Kurven miteinander verbindet, ist die *Stabilitätsgrenzkurve* (Spinodalkurve). Die Indizes * und ** charakterisieren den linken und rechten Ast der Stabilitätsgrenze. Das Gebiet innerhalb der Stabilitätsgrenze ist labil, dasjenige zwischen Stabilitätsgrenze und Koexistenzkurve metastabil und dasjenige außerhalb der Koexistenzkurve stabil.

Der K. P. ist durch zwei unabhängige Bedingungsgleichungen charakterisiert, da am K. P. zwei Phasen koexistieren und zusätzlich die beiden Phasen identisch werden. Wir finden die Bedingungsgleichungen durch eine nähere Betrachtung des Phasenstabilitätskriteriums. Dieses lautet nach Haase im Anschluß an Gibbs, wenn wir den isotherm-isobaren Verlauf der molaren freien Enthalpie betrachten¹:

Eine binäre Mischphase variabler Zusammensetzung ist dann und nur dann stabil gegenüber dem Zerfall in Phasen benachbarter Zusammensetzung, wenn

$$[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P} \equiv \delta^2 \bar{G} + \delta^3 \bar{G} + \delta^4 \bar{G} + \dots > 0 \quad (1)$$

ist².

Hierin ist $[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P}$ eine Variation der Funktion \bar{G} von Gliedern der zweiten Ordnung an bis zu Gliedern beliebig hoher Ordnung und $\delta^n \bar{G}$ ist eine Variation n -ter Ordnung. Es ist

$$\delta^n \bar{G} = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \bar{G}}{\partial x^n} \cdot \Delta x^n. \quad (1a)$$

Die Beziehung (1) gilt für stabile und metastabile Phasen, die beide in bezug auf die Bildung benachbarter Phasen stabil sind. Für instabile (labile) Phasen ist

$$[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P} < 0.$$

Derartige Phasen sind in flüssigen Gemischen nicht realisierbar².

Bei genügend kleinen Werten von Δx ist der erste Term $\delta^2 \bar{G}$ der Ungleichung (1) für das Vorzeichen von $[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P}$ entscheidend.

thermodynamisch die Koexistenz benachbarter Phasen bedeutet und aus der statistischen Theorie von McMillan und Mayer folgt, wird hier nicht behandelt. Vgl. dazu W. G. McMillan u. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **13**, 276 [1945] und O. K. Rice, Chem. Rev. **44**, 69 [1949].

Aus (1) folgt somit das bekannte Phasenstabilitätskriterium^{2a}

$$\partial^2 \bar{G}/\partial x^2 \geq 0. \quad (2)$$

Aus dem Phasenstabilitätskriterium (2) folgt, daß die $\bar{G}(x)$ -Kurve im gesamten Konzentrationsbereich konvex bezüglich der x -Achse ist (vgl. Abb. 1).

Das Gleichheitszeichen in (2) kann nur für einen *singulären* Punkt gelten; denn würde $\partial^2 \bar{G}/\partial x^2$ in einem *endlichen* Konzentrationsbereich verschwinden, dann müßten auch sämtliche höheren Ableitungen von \bar{G} nach x in diesem Konzentrationsbereich verschwinden, und es wäre

$$[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P} = 0.$$

Diesen Fall haben wir aber ausgeschlossen².

Aus (1) läßt sich für die Stabilitätsgrenze die Beziehung

$$\partial^2 \bar{G}/\partial x^2 = 0 \quad (3)$$

ableiten¹.

* Da der K. P. auf der Stabilitätsgrenze liegt, ist Gl. (3) eine der beiden Bedingungsgleichungen für den K. P. Die andere erhält man nach Haase durch folgende Betrachtung: Die kritische Phase ist existenzfähig; somit gilt das Phasenstabilitätskriterium (1). Für das Vorzeichen von $[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P}$ ist gemäß Ungleichung (1) die erste nicht verschwindende höhere Variation von \bar{G} entscheidend. Diese muß von gerader Ordnung sein, da sonst bei Vorzeichenumkehr von Δx auch Vorzeichenumkehr von $[\Delta^2 \bar{G}(x)]_{T,P}$ erfolgen würde. Am K. P. verschwindet nach Gl. (3) die Variation 2. Ordnung. Die Variation 3. Ordnung muß ebenfalls verschwinden, da sie ungerade ist. Ist die Variation 4. Ordnung von Null verschieden, so muß sie nach (1) positiv sein. Verschwindet auch diese Variation, so muß auch die Variation 5. Ordnung verschwinden, und die Variation 6. Ordnung ist positiv usw. *Am kritischen Punkt ist demnach die erste nicht verschwindende gerade Ableitung von \bar{G} nach x positiv und alle kleineren Ableitungen außer der ersten verschwinden.*

Charakterisiert der Index K den kritischen Punkt, der Index m alle verschwindenden Ableitungen und der Index n die erste nichtverschwindende gerade Ableitung von \bar{G} nach x am K. P., so gilt

$$(\partial^m \bar{G}/\partial x^m)_K = 0; m = 2, 3 \dots (n-1), \quad (4a)$$

$$(\partial^n \bar{G}/\partial x^n)_K > 0; n = 4 \text{ bzw. } 6 \text{ bzw. } 8 \text{ usw.} \quad (4b)$$

^{2a} Vgl. E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1950, S. 207.

In jedem Falle ist

$$(\partial^2 \bar{G}/\partial x^2)_K = 0, \quad (5a)$$

$$(\partial^3 \bar{G}/\partial x^3)_K = 0. \quad (5b)$$

Die Gln. (4a), (4b), (5a) und (5b) gelten allgemein für alle Zweistoffsysteme unabhängig vom Aggregatzustand. Sie gelten sowohl für einen kritischen Punkt im T, x -Diagramm als auch für einen kritischen Punkt im P, x -Diagramm.

Aus Gl. (5a) folgt mit der Beziehung

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial x^2} - T \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x^2}, \quad (6)$$

wobei \bar{H} und \bar{S} die Enthalpie bzw. Entropie pro Mol Mischung bedeuten:

$$(\partial^2 \bar{H}/\partial x^2)_K = T_K (\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K. \quad (7)$$

Obwohl die bisherigen und die meisten der im folgenden abgeleiteten Beziehungen allgemein für alle binären Mischphasen gelten, beschränken wir uns in den Anwendungen im wesentlichen auf binäre flüssige Gemische von *niedrigmolekularen Nichtelektrolyten*.

B. Der Verlauf der Stabilitätsgrenze am kritischen Punkt

I. Das T, x -Diagramm

In Abb. 2 sind Stabilitätsgrenze $A^* K A^{**}$ und Koexistenzkurve $A' K A''$ im T, x -Diagramm dargestellt. Bei vorgegebener Temperatur bezieht sich der Molenbruch x^* auf den linken Ast, der Molenbruch x^{**} auf den rechten Ast der Stabilitätsgrenzkurve. x' und x'' sind die Molenbrüche koexistenter Phasen auf dem linken bzw. rechten Ast der Koexistenzkurve.

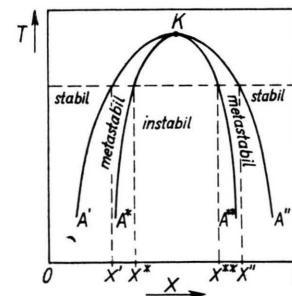


Abb. 2. Koexistenzkurve und Stabilitätsgrenze im T, x -Diagramm. ($P = \text{const}$) $A' K A''$ ist die Koexistenzkurve und $A^* K A^{**}$ die Stabilitätsgrenze.

1. Der erste nicht verschwindende Differentialquotient der Stabilitätsgrenzkurve an einem kritischen Punkt im T, x -Diagramm

Um den Verlauf der Stabilitätsgrenzkurve am kritischen Punkt zu bestimmen, berechnen wir die

erste nicht verschwindende Ableitung von T nach x^* und entwickeln dazu $\partial^2 \bar{G}/\partial x^{*2}$ um den K. P. auf der Stabilitätsgrenzkurve in eine Taylor-Reihe. Mit den Gln. (3), (5a), (5b) und der Beziehung

$$\partial \bar{G}/\partial T = -\bar{S} \quad (8)$$

lautet die Taylor-Entwicklung:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x^2}\right)_K \cdot \Delta T + \delta^2 \varphi + \delta^3 \varphi + \dots &= 0 \quad (P = \text{const}), \\ \delta^2 \varphi &\equiv \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_K \cdot \Delta x^{*2} + 2 \left(\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial T \partial x^3} \right)_K \cdot \Delta x^* \Delta T \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial T^2 \partial x^2} \right)_K \Delta T^2 \right], \\ \delta^3 \varphi &\equiv \frac{1}{3!} \left[\left(\frac{\partial^5 \bar{G}}{\partial x^5} \right)_K \cdot \Delta x^{*3} + 3 \left(\frac{\partial^5 \bar{G}}{\partial T \partial x^4} \right)_K \cdot \Delta x^{*2} \Delta T \right. \\ &\quad \left. + 3 \left(\frac{\partial^6 \bar{G}}{\partial T^2 \partial x^3} \right)_K \Delta x^* \Delta T^2 + \left(\frac{\partial^6 \bar{G}}{\partial T^3 \partial x^2} \right)_K \Delta T^3 \right]. \\ &\quad \ddots \end{aligned} \quad (9)$$

Hierin ist:

$$\Delta x^* \equiv x^* - x_K, \quad \Delta T \equiv T - T_K = \Delta T (\Delta x^*).$$

Die Form von allen bisher bekannten Löslichkeitskurven berechtigt uns dazu, für ΔT ebenfalls eine Taylor-Entwicklung anzusetzen. Dabei muß

$$(dT/dx^*)_K = (dT/dx^{**})_K = 0 \quad (10)$$

sein, weil sich Koexistenzkurve und Stabilitätsgrenzkurve am K. P. von mindestens 1. Ordnung berühren³ und

$$(dT/dx')_K = (dT/dx'')_K = 0 \text{ ist}. \quad (11)$$

Damit ist

$$\Delta T = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 T}{d x^{*2}} \right)_K \cdot \Delta x^{*2} + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 T}{d x^{*3}} \right)_K \cdot \Delta x^{*3} + \dots \quad (12)$$

Genau so kann ΔT nach Potenzen von Δx^{**} entwickelt werden, wobei Δx^{**} das entgegengesetzte Vorzeichen von Δx^* hat. Daraus folgt mit

$$\Delta T < 0 \text{ oberer K. P.} \quad (13a)$$

$$\Delta T > 0 \text{ unterer K. P.} \quad (13b)$$

dass die erste nicht verschwindende Ableitung in der Reihenentwicklung von ΔT am K. P. von gerader Ordnung sein muß. Setzt man (12) in (9) ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{d^2 T}{d x^{*2}} \right)_K = \frac{(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_K}{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K} \quad \text{für } \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_K > 0$$

³ J. P. Kuennen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig 1906, S. 70.

oder

$$\left(\frac{d^4 T}{d x^{*4}} \right)_K = \frac{(\partial^6 \bar{G}/\partial x^6)_K}{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K}$$

$$\text{für } \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^2} \right)_K = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial^6 \bar{G}}{\partial x^6} \right)_K > 0 \text{ usw.}$$

Allgemein ist also, wenn der Index n sich auf die erste nicht verschwindende gerade Ableitung der mittleren molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch bezieht,

$$\left(\frac{d^{n-2} T}{d x^{*n-2}} \right)_K = \frac{(\partial^n \bar{G}/\partial x^n)_K}{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K}; \quad n = 4 \text{ bzw. } 6 \text{ bzw. } 8 \text{ usw.} \quad (14)$$

$(d^{n-2} T/d x^{*n-2})_K$ ist der erste nicht verschwindende (gerade) Differentialquotient der Funktion $T(x^*)$ am K. P. Aus Gl. (14) folgt:

Die Stabilitätsgrenzkurve verläuft in der Umgebung eines K. P. im T, x -Diagramm um so flacher, je mehr Ableitungen der mittleren molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch am K. P. verschwinden. Insbesondere hat die Krümmung $(d^2 T/d x^{*2})_K$ nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn $(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_K$ nicht verschwindet.

2. Thermodynamische Aussagen über den isotherm-isobaren Verlauf der freien Enthalpie, der Enthalpie und der Entropie an einem kritischen Punkt im T, x -Diagramm

Da die Differentialquotienten $(d^{n-2} T/d x^{*n-2})_K$ und $(\partial^n G/\partial x^n)_K$ existieren, muß

$$(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K \neq 0 \text{ sein.} \quad (15)$$

Durch Kombination von Gl. (12) mit Gl. (9) verifiziert man leicht, daß sämtliche nicht verschwindenden Ableitungen der Funktion $T(x^*)$ am K. P. analog zu Gl. (14) den Nenner $(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K^l$ mit $l \geq 1$ enthalten. Die Beziehung (15) muß also auf jeden Fall erfüllt sein, da sonst in Gl. (12) sämtliche Differentialquotienten unendlich würden, was nach der experimentell ermittelten Gestalt der Löslichkeitskurve offenbar unmöglich ist.

Die Kombination von Gl. (7) mit Gl. (15) ergibt wegen $T_K > 0$

$$(\partial^2 \bar{H}/\partial x^2)_K \neq 0. \quad (16)$$

Aus Gl. (12) und den Ungleichungen (13a) und (13b) folgt

$$(d^{n-2} T/d x^{*n-2})_K < 0 \text{ oberer K. P.} \quad (17a)$$

$$(d^{n-2} T/d x^{*n-2})_K > 0 \text{ unterer K. P.} \quad (17b)$$

Mit den Ungleichungen (17a), (17b) und (4b) ergibt sich aus Gl. (14):

$$(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K < 0 \text{ oberer K. P.} \quad (18a)$$

$$(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K > 0 \text{ unterer K. P.} \quad (18b)$$

Daraus folgt mit Gl. (7) wegen $T_K > 0$

$$(\partial^2 \bar{H}/\partial x^2)_K < 0 \text{ oberer K. P.} \quad (19a)$$

$$(\partial^2 \bar{H}/\partial x^2)_K > 0 \text{ unterer K. P.} \quad (19b)$$

Somit erhält man auf sehr *einfache* Weise ohne Anwendung der Koexistenzgleichung die von Rice, Prigogine und Defay zuerst abgeleiteten Bedingungen für die Existenz eines *oberen* oder *unteren* kritischen Lösungspunktes^{4, 5, 6}.

Aus Zweckmäßigkeitssgründen führt man häufig mittlere molare Zusatzgrößen \bar{Z}^E ein, die durch die Beziehung

$$\bar{Z}^E \equiv \bar{Z} - \bar{Z}_{\text{ideal}} \quad (20)$$

definiert sind. \bar{Z} ist eine beliebige mittlere molare extensive Zustandsfunktion und \bar{Z}_{ideal} die entsprechende Zustandsfunktion einer idealen Mischung.

Für die mittleren molaren Zustandsfunktionen $\bar{G}, \bar{S}, \bar{H}$ einer idealen Mischung gilt

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{ideal}} &= x \mu_{01} + (1-x) \mu_{02} \\ &+ RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \end{aligned} \quad (21a)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{ideal}} &= x S_{01} + (1-x) S_{02} \\ &- R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \end{aligned} \quad (21b)$$

$$\bar{H}_{\text{ideal}} = x H_{01} + (1-x) H_{02}. \quad (21c)$$

Hierin sind μ_{01} und μ_{02} die chemischen Potentiale, S_{01} und S_{02} die molaren Entropien, H_{01} und H_{02} die molaren Enthalpien der reinen Komponenten 1 und 2.

Durch Kombination der Gl. (20), wobei \bar{Z} für \bar{G}, \bar{S} und \bar{H} steht, mit den Gln. (21a) bis (21c) ergibt sich^{6a}

⁴ O. K. Rice, Chem. Rev. **44**, 69 [1949].

⁵ I. Prigogine und R. Defay, Thermodynamique Chimique, Lüttich 1950, S. 297.

⁶ Vgl. J. P. Kuennen³, S. 159 u. 166.

^{6a} Nach den Gln. (22c) und (7) ist

$$(\partial^2 \bar{H}^E/\partial x^2)_K = T_K (\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K.$$

In (14) kann daher $(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K$ durch $(1/T_K) (\partial^2 \bar{H}^E/\partial x^2)$ ersetzt werden.

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2} = + \frac{RT}{x(1-x)} + \frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial x^2}, \quad (22a)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x^2} = - \frac{R}{x(1-x)} + \frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2}, \quad (22b)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2}. \quad (22c)$$

Die Verknüpfung der Gl. (6) mit den Gln. (22a) bis (22c) führt zu der Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} - T \frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2}. \quad (23)$$

Aus den Gln. (5a), (22a) und (23) folgt als notwendige Bedingung für die Existenz eines K. P. im T, x -Diagramm^{7, 8, 9}

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial x^2} \right)_K &= \left(\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} \right)_K - T_K \left(\frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2} \right)_K \\ &= - \frac{RT_K}{x_K(1-x_K)} < 0 \text{ } ^{9a}. \end{aligned} \quad (24)$$

Als notwendige Bedingung für die Existenz eines *oberen* K. P. im T, x -Diagramm erhält man aus den Gln. (19a) und (22c), (18a) und (22b)

$$(\partial^2 \bar{H}^E/\partial x^2)_K < 0, \quad (25a)$$

$$(\partial^2 \bar{S}^E/\partial x^2)_K \leq 0. \quad (25b)$$

Mit den Gln. (24) und (22b) ist

$$\frac{1}{T_K} \left(\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} \right)_K < \left(\frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2} \right)_K < \frac{R}{x_K(1-x_K)}. \quad (25c)$$

Nach den Gln. (19b) und (22c), (18b) und (22b) lauten die notwendigen Bedingungen für die Existenz eines *unteren* K. P. im T, x -Diagramm:

$$(\partial^2 \bar{H}^E/\partial x^2)_K > 0, \quad (26a)$$

$$(\partial^2 \bar{S}^E/\partial x^2)_K > 0. \quad (26b)$$

Dies ergibt mit den Gln. (24) und (22b)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2} \right)_K &> \frac{R}{x_K(1-x_K)} \\ \text{und } \left(\frac{\partial^2 \bar{S}^E}{\partial x^2} \right)_K &> \frac{1}{T_K} \left(\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} \right)_K. \end{aligned} \quad (26c)$$

Die Bedingungen für den unteren K. P. sind demnach schärfer als diejenigen für den oberen K. P.

⁷ I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 299, 417.

⁸ L. Copp u. D. H. Everett, Disc. Faraday Soc. **15**, 174 [1953].

⁹ R. Haase, Disc. Faraday Soc. **15**, 270 [1953]. Die genannten Arbeiten enthalten viele der im folgenden abgeleiteten Beziehungen dieses Abschnittes, zum Teil jedoch unter spezielleren Voraussetzungen.

^{9a} $T_K > 0$ wird stets vorausgesetzt.

3. Empirische Aussagen über die freie Enthalpie, die Enthalpie und die Entropie an einem kritischen Punkt im T, x -Diagramm

Die Erfahrung zeigt, daß in allen binären entmischenden Nichtelektrolytlösungen Krümmung und Funktionswert von \bar{G}^E , \bar{H}^E und \bar{S}^E an einem K. P. im T, x -Diagramm das entgegengesetzte Vorzeichen besitzen.

Als Beispiele für diese Regel seien die folgenden Systeme angeführt:

Cyclohexan—Methanol¹⁰, Wasser—Triäthylamin¹¹, Anilin—n-Hexan¹², Anilin—Cyclohexan¹², Polystyrol—Cyclohexan¹³, Chlorex (β , β' -Dichlordiäthyläther)—n-Heptan¹⁴, Chlorex—n-Octan¹⁴, Chlorex—i-Octan¹⁴, Methanol—n-Hexan¹⁵.

Von den ersten fünf Systemen sind die isotherm-isobaren \bar{G}^E , \bar{H}^E und \bar{S}^E -Kurven und von den übrigen Systemen nur die \bar{H}^E -Kurven bei der kritischen Lösungstemperatur oder in unmittelbarer Umgebung der kritischen Lösungstemperatur bekannt.

In den angegebenen Systemen beträgt der kleinste Wert von $(\bar{H}^E)_K$ 180 [cal/Mol] (Cyclohexan—Methanol) und der größte 520 [cal/Mol] (Chlorex—n-Oktan). Am oberen kritischen Lösungspunkt scheinen Werte in der Größenordnung von 500 [cal/Mol] besonders häufig vorzukommen¹⁶.

Mit der oben formulierten Regel folgt aus Gl. (24) als Bedingung für die Existenz eines kritischen Punktes im T, x -Diagramm

$$(\bar{G}^E)_K = (\bar{H}^E)_K - T_K (\bar{S}^E)_K > 0. \quad (27)$$

Dabei wurde die bekannte Formel

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E - T \bar{S}^E$$

benutzt. Ganz entsprechend erhält man aus (25a) und (25b) für den *oberen* K. P. im T, x -Diagramm

$$(\bar{H}^E)_K > 0, \quad (28a)$$

$$(\bar{S}^E)_K \gtrless 0. \quad (28b)$$

¹⁰ S. E. Wood, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1963 [1946]; K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. phys. Chem. B **36**, 237 [1937]; K. L. Wolf, Trans. Faraday Soc. **33**, 179 [1937]; P. Mondain-Monval, C. R. Acad. Sci., Paris **183**, 1104 [1926].

¹¹ F. Kohler, Mh. Chem. **82**, 913 [1951]; J. L. Copp u. D. H. Everett⁸.

¹² Diss. E. Jung, Marburg 1952; L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer u. F. Kohler, Mh. Chem. **81**, 551 [1950].

¹³ Dies., K. Schmoll, Aachen 1954.

¹⁴ H. Tschamler, F. Wettig u. E. Richter, Mh. Chem. **80**, 572 [1949].

¹⁵ G. V. Elbe, J. Chem. Phys. **2**, 73 [1934]; Vgl. auch K. L. Wolf, H. Pahlke u. K. Wehage, Z. phys.

Dies ergibt mit Gl. (27)

$$(\bar{H}^E)_K / T_K > (\bar{S}^E)_K. \quad (28c)$$

Aus (26a) und (26b) folgt für den *unteren* K. P. im T, x -Diagramm

$$(\bar{H}^E)_K < 0, \quad (29a)$$

$$(\bar{S}^E)_K < 0. \quad (29b)$$

Mit Gl. (27) ist

$$|(\bar{S}^E)_K| > \frac{1}{T_K} |(\bar{H}^E)_K|. \quad (29c)$$

Für \bar{G}^E ist die Regel, daß die Vorzeichen der Krümmung und des Funktionswertes am K. P. entgegengesetzt sind, der Spezialfall einer allgemeineren Regel. Diese besagt, daß die $\bar{G}^E(x)$ -Kurve binärer Mischphasen frei von Wendepunkten ist¹⁷. Dann sind Krümmung und Funktionswert von \bar{G}^E in jedem Fall entgegengesetzt. Die Funktionen $\bar{S}^E(x)$ und $\bar{H}^E(x)$ können dagegen prinzipiell Wendepunkte und sogar einen S-förmigen Kurvenverlauf haben¹⁷. Jedoch ist in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur ein S-förmiger Kurvenverlauf noch nicht beobachtet worden, so daß hier \bar{H}^E für alle Konzentrationen das gleiche Vorzeichen besitzt¹⁰⁻¹⁵. Dasselbe gilt für \bar{S}^E ¹⁰⁻¹³. Dies gilt auch noch in einiger Entfernung oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur.

Es gilt demnach die allgemeine Regel, daß die Vorzeichen der Zusatzfunktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und \bar{S}^E am kritischen Entmischungspunkt im T, x -Diagramm maßgebend sind für die Vorzeichen dieser Funktionen für alle Konzentrationen in einem größeren Temperaturbereich in der Umgebung der kritischen Temperatur.

Die Größe dieses Temperaturintervall, auf das die Beziehungen (27), (28a), (28b), (29a) und (29b) anwendbar sind, richtet sich nach dem betreffenden System.

Die obige Regel entspricht der bekannten Erfahrungstatsache, daß bei der Herstellung von Lösungen

Chem. B **28**, 1 [1953]; L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer u. F. Kohler¹².

¹⁶ H. Tschamler, E. Richter u. F. Wettig, Mh. Chem. **80**, 749 [1949].

¹⁷ Vgl. dazu R. Haase, Disc. Faraday Soc. **15**, 270 [1953] und Z. Elektrochem. **55**, 29 [1951]. — Das System Chloroform-Äthanol, dessen \bar{G}^E -Kurve außer einem Maximum noch einen Wendepunkt enthält, bildet eine Ausnahme. Vgl. dazu G. Scatchard u. C. L. Raymond, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1278 [1938], H. C. Carlson u. A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem. **34**, 581 [1942]. In der Umgebung einer kritischen Entmischungstemperatur ist jedoch bisher noch keine Ausnahme von dieser Regel bekannt.

eines binären Systems mit oberem K. P. „Wärme verbraucht“ wird und bei der Herstellung von Lösungen eines Systems mit unterem K. P. „Wärme entwickelt“ wird.

Die folgenden binären Systeme seien außer den schon genannten¹⁰⁻¹⁵ für diese Regel als Beispiele angeführt: Diäthylamin-Wasser⁸, Chlorex-Methylcyclohexan¹⁸, Chlorex-Cyclohexan¹⁸, Chlorex-Äthanol¹⁶, Chlorex-n-Propanol¹⁶, Chlorex-n-Butanol¹⁶, Chlorex-n-Amylalkohol¹⁶, Aceton-Schwefelkohlenstoff¹⁹, Cyclohexan-Essigsäure²⁰, Methanol-Schwefelkohlenstoff²¹, Glycerin-Dioxan²², Phenol-Wasser²³.

Im ersten System ist $\bar{H}^E(x)$ und $\bar{S}^E(x)$ und in den übrigen Systemen nur $\bar{H}^E(x)$ gemessen worden. Die Meßtemperaturen liegen je nach dem System 20° bis 90° oberhalb oder unterhalb der kritischen Temperaturen^{23 a}.

Weitere Beziehungen erhält man durch den empirischen Befund, daß die \bar{G}^E -Kurve für niedrigmolekulare binäre flüssige Mischungen von Nichtelektrolyten in allen Fällen symmetrisch oder nahezu symmetrisch im Molenbruch ist. Der Ansatz von Porter und Haase^{23 b}

$$\bar{G}^E = A_0(T) x (1-x), \quad (30)$$

wobei die Größe A_0 nur von der Temperatur abhängt, wird stets in guter Näherung befolgt. Aus den Gln. (24) und (30) folgt dann⁸

$$(\bar{G}^E)_K = \frac{1}{2} R T_K. \quad (31a)$$

Aus Gl. (5b) findet man mit den Gln. (20), (21a) und (30), wenn man jeweils die 3. Ableitung nach dem Molenbruch bildet,

$$x_K = 1/2. \quad (31b)$$

¹⁸ H. Tschauder, Mh. Chem. **79**, 223 [1948].

¹⁹ G. S. Schmidt, Z. phys. Chem. **121**, 221 [1926].

²⁰ E. Baud, Bull. Soc. Chim. France (4) **17**, 329 [1915].

²¹ Diss. H. Frahm, Würzburg 1937.

²² Diss. K. Merkel, Halle (Saale) 1940.

²³ I. B. Ferguson, J. Phys. Chem. **31**, 760 [1927], vgl. auch F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem. **35**, 459 [1900].

^{23a} Im System Isobutylalkohol-Wasser (obere kritische Temperatur 131°C) hat \bar{H}^E zwischen 20° u. 50°C einen S-förmigen Kurvenverlauf. Auf der einen Seite der Mischungslücke ist \bar{H}^E positiv, auf der anderen negativ. Mit steigender Temperatur wird jedoch \bar{H}^E insgesamt positiver und ist bei 60° bereits für alle Konzentrationen positiv. Auch in diesem System mit S-förmigem Verlauf der \bar{H}^E -Kurve bei tiefen Temperaturen gilt also obige Regel noch bis zu 70° unterhalb der kritischen Lösungstemperatur (vgl. E. Bose, Phys. Z. **8**, 951 [1907]).

^{23b} Im allgemeinsten Falle hängt A_0 von T und P ab (vgl. unten). Eine von A. W. Porter, Trans. Faraday Soc. **16**, 336 [1920], vorgeschlagene empirische

Eine Sichtung des experimentellen Materials führt jedoch zu dem Ergebnis, daß die Gln. (31a) und (31b) in den meisten Fällen nicht erfüllt sind^{10-13, 24-29}.

Der Grund besteht darin, daß die Gln. (31a) und (31b) durch zwei- bzw. dreimalige Differentiation aus Gl. (30) erhalten wurden. Bei der Differentiation machen sich aber kleine Abweichungen von der Symmetrie der \bar{G}^E -Kurve stark bemerkbar. Gl.(30) kann daher im allgemeinen nur auf die \bar{G}^E -Kurve selbst angewandt werden³⁰. Dagegen gelten die Beziehungen (27) bis (29), zu deren Ableitung nur vorausgesetzt wurde, daß die Vorzeichen der Krümmung und des Funktionswertes von \bar{G}^E , \bar{H}^E , \bar{S}^E am K. P. verschieden sind, bei allen bisher bekannten entmischenden Zweistoffsystmen.

4. Das Entmischungsverhalten der verschiedenen Lösungstypen

Wir diskutieren die Ergebnisse des vorigen Abschnittes im Zusammenhang mit der bekannten Einteilung der binären Mischphasen in ideale, athermische, reguläre und irreguläre Lösungen, deren Entmischungsverhalten wir untersuchen wollen³¹.

a) ideale Lösungen:

Diese können thermodynamisch durch die Beziehung

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E = \bar{S}^E = 0 \quad (32)$$

definiert werden³².

Dampfdruckformel, die einen einparametrischen Marguleschen Ansatz darstellt, entspricht formal Gl. (30). Die genauen thermodynamischen Zusammenhänge für diese Näherung finden sich aber erst bei R. Haase, Z. Elektrochem. **55**, 29 [1951].

²⁴ V. Rothmund, Z. phys. Chem. **26**, 433 [1898].

²⁵ E. H. Büchner in H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, B. II, 2, Braunschweig 1918, S. 55.

²⁶ J. P. Kuenen³, S. 160.

²⁷ G. Tammann, Heterogene Gleichgewichte, Braunschweig 1924.

²⁸ J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, Solubility of Nonelektrolytes, New York 1950, S. 251.

²⁹ Über hochmolekulare Lösungen vgl. G. Rehage, Z. Elektrochem., im Druck.

³⁰ Vgl. dazu die ausführliche Diskussion der symmetrischen Ansätze bei R. Haase, Z. Elektrochem. **55**, 29 [1951].

³¹ Diese Lösungstypen werden hier thermodynamisch und nicht statistisch definiert, um die Allgemeinheit der Aussagen nicht einzuschränken.

³² Die Definitionen der verschiedenen Lösungstypen sollen sich immer auf einen endlichen Temperatur- und Druckbereich beziehen.

Ideale Lösungen können bekanntlich nicht entmischen. Der Beweis wird hier auf folgende Weise geführt: Aus Gl. (32) folgt

$$(\partial^2 \bar{G}^E / \partial x^2)_{\text{ideal}} = 0. \quad (33)$$

Der Vergleich von (33) mit (24) führt zu einem Widerspruch.

Ideale Lösungen können also keinen kritischen Lösungspunkt besitzen.

Der Beweis folgt weniger streng durch Vergleich der Beziehung (27) mit Gl. (32).

b) Athermische Lösungen:

Die thermodynamische Definition lautet:

$$\bar{H}^E = 0; \bar{G}^E = -T \bar{S}^E \neq 0. \quad (34)$$

Aus Gl. (34) folgt mit Gl. (22c)

$$(\partial^2 \bar{H}^E / \partial x^2)_{\text{ath.}} = (\partial^2 \bar{H} / \partial x^2)_{\text{ath.}} = 0. \quad (35)$$

Der Vergleich von Gl. (35) mit Gl. (16) führt zu der Aussage, daß in einer athermischen Lösung ebenfalls kein K. P. auftreten kann.

Dasselbe Ergebnis erhält man durch Vergleich von Gl. (34) mit den Beziehungen (28a) und (29a)³³.

c) Reguläre Lösungen:

Die allgemeine Definition der regulären Lösung nach Hildebrand³⁴ lautet

$$\bar{S}^E = 0; \bar{G}^E = \bar{H}^E \neq 0. \quad (36)$$

Aus Gl. (36) erhält man:

$$(\partial^2 \bar{S}^E / \partial x^2)_{\text{reg.}} = 0. \quad (37)$$

Der Vergleich mit den Beziehungen (25b) u. (26b) ergibt, daß in einer regulären Lösung nur ein oberer K. P. vorkommen kann^{34, 35}. Aus Gl. (36) ge-

winnt man mit (28b) und (29b) das gleiche Resultat.

Aus den statistischen Theorien resultiert ein einfacher symmetrischer Verlauf der Zusatzfunktion $\bar{H}^E(x)$ analog zu Gl. (30). Es folgt dann aus den Gln. (31a) und (31b) mit Gl. (36)^{35a}

$$(\bar{H}^E)_K = \frac{1}{2} R T_K, \quad (38a)$$

$$x_K = 1/2. \quad (38b)$$

Wird R in [cal·grad⁻¹·Mol⁻¹] ausgedrückt ($R \approx 2$), so folgt aus Gl. (38a)

$$\bar{H}^E \approx T_K [\text{cal/Mol}].$$

d) Irreguläre Lösungen:

Für diese Lösungen gilt³⁶

$$\bar{H}^E \neq 0; \bar{S}^E \neq 0; \bar{G}^E = \bar{H}^E - T \bar{S}^E. \quad (39)$$

Es können sowohl obere als auch untere kritische Lösungstemperaturen vorkommen. Für einen oberen K. P. müssen die Beziehungen (24), (25) und (28) erfüllt sein; für einen unteren K. P. gelten die Beziehungen (24), (26) und (29).

Verschiedentlich versucht man, die Existenz eines oberen K. P. einem „Energieeffekt“ und die Existenz eines unteren K. P. einem „Entropieeffekt“ zuzuschreiben³⁷. Aus (28c) und (29c) könnte man diese Auffassung vom Entmischungsverhalten herleiten. Dennoch erscheint diese Betrachtungsweise nicht ganz gerechtfertigt. Aus den Ergebnissen der Abschnitte 3) und 4) geht hervor, daß die Beziehungen

$$(\bar{G}^E)_K > 0, (\bar{H}^E)_K \neq 0 \quad (40)$$

allgemeine notwendige Bedingungen für die Existenz eines K. P. sind.

Auch für den unteren K. P. ist demnach die *nicht-verschwindende* Mischungswärme wesentlich. In athermischen Lösungen kann, wie wir gesehen haben, trotz großer Entropieeffekte keine Entmischung auftreten.

³³ Aus allen statistischen Theorien der athermischen Lösung folgt $(\bar{S}^E)_{\text{ath.}} > 0$. Damit ist $(\bar{G}^E)_{\text{ath.}} < 0$. Wegen Gl. (27) ergibt sich damit aus der statistischen Theorie der Lösungen, daß athermische Lösungen nicht entmischen können. Vgl. dazu E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford 1952, S. 183 ff.

³⁴ J. H. Hildebrand u. R. L. Scott²⁸, S. 121.

³⁵ Auch das in der statistischen Mechanik benutzte Modell der „streng regulären Lösung“ nach Fowler und Guggenheim läßt nur die Existenz eines oberen kritischen Entmischungspunktes zu. Vgl. E. A. Guggenheim³³, S. 40. Die „nullte Näherung“ der streng regulären Lösung ist der einfachste Typ einer regulären Lösung nach Hildebrand. In diesem Fall ist $\bar{H}^E(x)$ symmetrisch im Molenbruch.

^{35a} I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 256; E. A. Guggenheim^{2a}, S. 212.

³⁶ Die hier gegebenen Definitionen der regulären und

irregulären Lösung gelten streng genommen nur für niedrigmolekulare flüssige Nichtelektrylösungen. Im Falle hochmolekularer Lösungen erweist es sich als zweckmäßig, G^E und S^E durch die Größen G^E_{ath} und S^E_{ath} zu ersetzen. Letztere geben den Unterschied zwischen den wirklich gemessenen oder theoretisch ermittelten Funktionen G und S und denjenigen einer athermischen Lösung nach Huggins und Flory an. Bei hochmolekularen Lösungen führt man also besser die athermische Lösung an Stelle der idealen Lösung als Bezugszustand ein. Für eine hochmolekulare reguläre Lösung gilt dann

$$S^E_{\text{ath}} = 0; \quad G^E_{\text{ath}} = H^E.$$

Für eine hochmolekulare irreguläre Lösung gilt

$$S^E_{\text{ath}} \neq 0; \quad H^E \neq 0.$$

Vgl. dazu G. Rehage, Z. Elektrochem., im Druck.

³⁷ I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 419.

5. Eine „mikrophysikalische“ notwendige Bedingung für die Existenz eines kritischen Lösungspunktes

Die ideale und athermatische Lösung haben vom Standpunkt der statistischen Mechanik aus gesehen die gemeinsame Eigenschaft, daß alle Konfigurationen die gleiche Energie besitzen. Definiert man einen Energieparameter durch die Beziehung

$$w \equiv w_{11} + w_{22} - 2 w_{12}, \quad (41)$$

wobei w_{ii} und w_{ij} die mittleren molekularen Wechselwirkungsenergien zwischen gleichen bzw. ungleichen Teilchen (bezogen auf den idealen Gaszustand) sind, so gilt für die ideale und athermatische Lösung

$$w = 0. \quad (42)$$

In diesen Lösungen kann aber, wie wir gesehen haben, keine Entmischung auftreten. Somit ist

$$w \neq 0 \quad (43)$$

eine *notwendige* Bedingung für den Zerfall einer binären Mischphase in zwei koexistente Phasen.

Während die Molekülgröße allein keinen Einfluß auf Entmischungsscheinungen hat, ist die Art und Stärke der zwischenmolekularen Kräfte entscheidend dafür, ob eine — obere oder untere — kritische Entmischungstemperatur auftreten kann. Das Modell der streng regulären Lösung, welches kugelsymmetrische Kraftfelder voraussetzt, erlaubt nur die Existenz eines oberen kritischen Entmischungspunktes. Man wird so zwangsläufig zu der Annahme geführt, daß ein unterer kritischer Entmischungspunkt, bzw. eine geschlossene Mischungslücke mit einem oberen *und* unteren K. P. nur in solchen Lösungen auftreten kann, in denen mindestens die Moleküle einer Komponente stark anisotrope Kraftfelder besitzen, die zu weitgehenden Orientierungen der Moleküle führen. Die Wasserstoffbrückenbindung spielt dabei eine besondere Rolle³⁸.

II. Das P, x -Diagramm

Aus dem Verlauf der Stabilitätsgrenze am K. P. im T, x -Diagramm ließen sich Schlüsse ziehen über die Eigenschaften der thermodynamischen Funktionen H und S am K. P. Ganz entsprechend erhält man Aussagen über das Volumen V durch Auswertung des P, x -Diagramms (Abb. 3). Es läßt sich die Koexistenzkurve $B' K' B''$ häufig bestimmen, und unter Umständen findet man — oft bei sehr hohen Drucken — einen kritischen Punkt, der hier mit K' bezeichnet wird, um ihn vom kritischen

Punkt K im T, x -Diagramm zu unterscheiden³⁹. Die Stabilitätsgrenzkurve $B^* K' B^{**}$ verläuft innerhalb der Koexistenzkurve und berührt diese am K. P.

1. Der erste nicht verschwindende Differentialquotient der Stabilitätsgrenzkurve an einem kritischen Punkt im P, x -Diagramm

Wir berechnen wieder den ersten nicht verschwindenden Differentialquotienten der Stabilitätsgrenzkurve am kritischen Punkt K' . Die Ableitung erfolgt (mit denselben Voraussetzungen) genau so wie in Abschnitt B I, 1. Man hat nur an Stelle von T den Druck P zu setzen und an Stelle der negativen Entropie das Volumen \bar{V} pro Mol Mischung. Wir können uns daher auf die Mitteilung der Endformel beschränken. Es ist:

$$\left(\frac{d^{n-2} P}{d x^{*n-2}} \right)_{K'} = - \frac{(\partial^n \bar{G} / \partial x^n)_{K'}}{(\partial^2 \bar{V} / \partial x^2)_{K'}}. \quad (44)$$

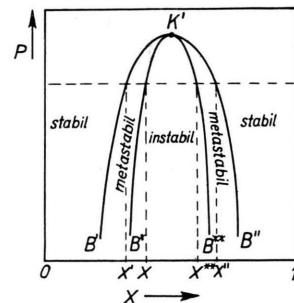


Abb. 3. Koexistenzkurve und Stabilitätsgrenze im P, x -Diagramm ($T = \text{const.}$). $B' K' B''$ ist die Koexistenzkurve und $B^* K' B^{**}$ die Stabilitätsgrenze. (Die Abszissenbeschriftung muß lauten:

$O X' X^* X^{**} X''' 1.$)

Der Index n bezieht sich auf die erste nicht verschwindende (gerade) Ableitung von \bar{G} nach x am kritischen Punkt K' , und der Index $(n-2)$ charakterisiert die erste nicht verschwindende (gerade) Ableitung der Funktion $P(x^*)$ am kritischen Punkt K' . Nach Gl. (44) verläuft die P, x^* -Kurve an einem kritischen Punkt um so flacher, je mehr Ableitungen der freien Enthalpie am K. P. verschwinden.

2. Der isotherm-isobare Verlauf der Volumenkurve an einem kritischen Punkt im P, x -Diagramm

K' ist ein oberer K. P. im P, x -Diagramm ($T = \text{const.}$), wenn

$$(d^{n-2} P / d x^{*n-2})_{K'} < 0$$

³⁸ Vgl. dazu I. Prigogine, Changements des Phasen, Paris 1952, S. 95.

³⁹ Man vergleiche die ausführliche Diskussion von P, x -Diagrammen bei E. H. Büchner²⁵, S. 16 ff.

ist (vgl. Abb. 3). K' ist eine unterer K. P., wenn $(d^{n-2} P/dx^{n-2})_{K'} > 0$

ist. Dann folgt aus Gl. (44) mit Gl. (4b)

$$(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_{K'} > 0 \text{ oberer K. P.} \quad (45a)$$

$$(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_{K'} < 0 \text{ unterer K. P.} \quad (45b)$$

Die Ungleichungen (45a) und (45b) sind notwendige Bedingungen für die Existenz eines oberen oder unteren K. P. im P, x -Diagramm und entsprechen vollkommen den notwendigen Bedingungen (18a), (18b), (19a) und (19b) für die Existenz eines oberen oder unteren K. P. im T, x -Diagramm.

achtet. Zu einem unteren kritischen Punkt K im T, x -Diagramm gehört, wie die Erfahrung lehrt, stets ein oberer kritischer Punkt K' im P, x -Diagramm. Hier ist demnach $(d^{n-2} P/dx^{n-2})_{K=K'} = -$ immer negativ⁴¹.

In Abb. 4 ist die Projektion der kritischen Linie auf die P, T -Ebene in drei einfachen, aber typischen Fällen dargestellt. Die Geraden $P = \text{const}$ stellen die Projektionen der Löslichkeitskurven im T, x -Diagramm auf die P, T -Ebene dar (UO). Die Geraden $T = \text{const}$ sind die Projektionen der Koexistenzkurve im P, x -Diagramm auf die P, T -Ebene (UA₁, OA₂, OB₁, OB₂, UC). Der Einfachheit halber wurde eine geschlossene Mischungslücke im T, x -Diagramm angenommen. Die Punkte U und O bezeichnen dann den unteren bzw. oberen kritischen Punkt im T, x -Diagramm bei vor-

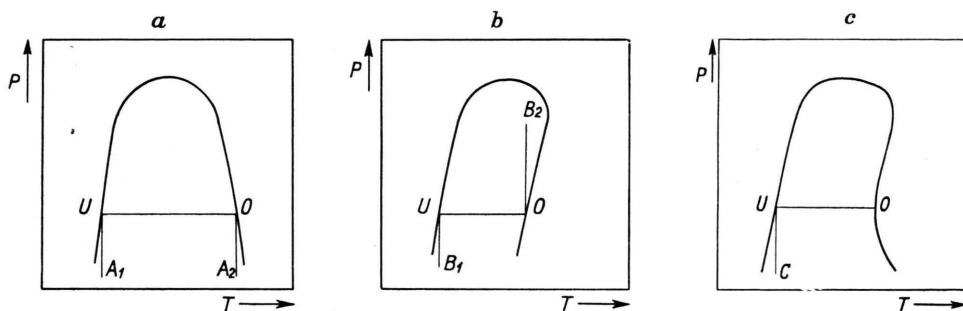


Abb. 4 a, 4 b, 4 c. Schematische Darstellung der kritischen Kurve. Es wurde eine geschlossene Mischungslücke im T, x -Diagramm angenommen. Die Geraden $P = \text{const}$ entsprechen den Koexistenzkurven im T, x -Diagramm und die Geraden $T = \text{const}$ den Koexistenzkurven im P, x -Diagramm. Die Punkte U und O bezeichnen die untere bzw. obere kritische Entmischungstemperatur.

3. Der isotherm-isobare Verlauf der Volumenkurve an einem kritischen Punkt im T, x -Diagramm

Die Gln. (14) und (44) mögen sich auf denselben Punkt der kritischen Linie beziehen⁴⁰. Dann ist $K = K'$. Aus den Gln. geht hervor, daß für ein und denselben Punkt der kritischen Kurve genau so viele Ableitungen von T nach x^* wie von P nach x^* verschwinden. Dabei ist $(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_{K=K'} \neq 0$ vorausgesetzt.

Eine Sichtung des experimentellen Materials ergibt, daß einem oberen kritischen Punkt K im T, x -Diagramm sowohl ein unterer als auch ein oberer kritischer Punkt K' im P, x -Diagramm entsprechen kann. An einem oberen K. P. im T, x -Diagramm kann die Größe $(d^{n-2} P/dx^{n-2})_{K=K'}$ demnach sowohl positiv als auch negativ sein. Auch der Fall $(d^{n-2} P/dx^{n-2})_{K=K'} = \infty$ wird beob-

gegebenem Druck, z. B. einer Atmosphäre. Man sieht, daß dem unteren kritischen Punkt U im T, x -Diagramm in allen drei Fällen ein oberer K. P. im P, x -Diagramm entspricht. Zu dem oberen kritischen Punkt O im T, x -Diagramm gehört in Abb. 4a ein oberer K. P. und in Abb. 4b ein unterer K. P. im P, x -Diagramm. In Abb. 4c tritt am oberen K. P. im T, x -Diagramm eine Vorzeichenumkehr der Größe $(dP/dT)_{K=K'}$ ein, und es ist $(dP/dT)_{K=K'} = \infty$. Dann ist auch

$$(d^{n-2} P/dx^{n-2})_{K=K'} = \infty.$$

Dieser Fall ist verschiedentlich beobachtet worden⁴². Auch bei komplizierterem Kurvenverlauf bleiben diese Ergebnisse erhalten.

Mit dem dargelegten experimentellen Befund gewinnt man aus Gl. (44), angewandt auf ein und denselben Punkt der kritischen Linie ($K = K'$), Aussagen über den isotherm-isobaren Verlauf der Volumenkurve an einem K. P. im T, x -Diagramm.

⁴¹ E. H. Büchner²⁵, S. 95 ff.

⁴² Vgl. dazu E. H. Büchner²⁵, S. 104.

⁴⁰ Die kritische Linie ist die Raumkurve im P, T, x -Raum, die sämtliche kritischen Lösungspunkte miteinander verbindet.

Man erhält die Beziehungen

$$(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_K \gtrless 0 \quad \begin{cases} \text{oberer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (46a)$$

$$(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_K > 0 \quad \begin{cases} \text{unterer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (46b)$$

Das Gleichheitszeichen in Gl. (46a) entspricht dem Fall

$$(d^{n-2} P/dx^{n-2})_K = \infty.$$

An Stelle des mittleren Molvolumens lässt sich das mittlere molare Zusatzvolumen der Mischung einführen. Aus Gl. (20), angewandt auf das Volumen, folgt mit der Beziehung

$$V_{\text{ideal}} = x V_{01} + (1-x) V_{02},$$

wobei V_{01} und V_{02} die Molvolumina der reinen Komponenten 1 und 2 bedeuten⁴³,

$$(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2) = \partial^2 \bar{V}^E/\partial x^2. \quad (47)$$

Damit ergibt sich aus den Gln. (46a) und (46b)

$$(\partial^2 \bar{V}^E/\partial x^2)_K \gtrless 0 \quad \begin{cases} \text{oberer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (48a)$$

$$(\partial^2 \bar{V}^E/\partial x^2)_K > 0 \quad \begin{cases} \text{unterer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (48b)$$

Die Beziehungen (48a) und (48b) entsprechen den Ungleichungen (25a), (25b), (26a) und (26b). Während letztere unmittelbar aus den Gln. (14) und (4b) folgen, erhält man die Vorzeichenaussagen (48a) und (48b) nur bei Berücksichtigung der experimentell beobachteten Gestalt der kritischen Kurve. Diese Beziehungen sind demnach empirisch.

Die in Abschnitt B I 3 aufgestellte Regel, daß am K. P. im T, x -Diagramm $(\partial^2 \bar{Z}^E/\partial x^2)$ das entgegengesetzte Vorzeichen von \bar{Z}^E besitzt, wobei \bar{Z}^E für $\bar{G}^E, \bar{S}^E, \bar{H}^E$ steht, gilt nach dem vorliegenden experimentellen Material auch für das mittlere molare Zusatzvolumen \bar{V}^E .

Als Beispiele seien die folgenden flüssigen Zweistoffsysteme angeführt, deren isotherm-isobare Volumenkurven am K. P. im T, x -Diagramm oder in unmittelbarer Nachbarschaft des K. P. gemessen worden sind:

Cyclohexan—Methanol⁴⁴, Wasser—Triäthylamin⁴⁵, Anilin—Cyclohexan⁴⁶, Chlorex—*n*-Oktan¹⁴, Chlorex—*i*-Oktan¹⁴, Polystyrol—Malonsäurediäthylester⁴⁷. Die Beträge der (\bar{V}^E) -Werte dieser Systeme liegen zwischen 0,1 [cm³/Mol] (Chlorex—*n*-Oktan) und 1 [cm³/Mol] (Triäthylamin—Wasser).

⁴³ Demnach kann in Gl. (44) $(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_K'$ durch $(\partial^2 \bar{V}^E/\partial x^2)_K'$ ersetzt werden.

⁴⁴ K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms¹⁰.

⁴⁵ F. Kohler, Mh. Chem. **82**, 913 [1951].

⁴⁶ J. Wellm, Z. phys. Chem. B **28**, 119 [1935].

Mit dieser Regel folgen aus den Beziehungen (48a) und (48b) die einfacheren Beziehungen

$$(\bar{V}^E)_K \gtrless 0 \quad \begin{cases} \text{oberer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (49a)$$

$$(\bar{V}^E)_K < 0 \quad \begin{cases} \text{unterer K. P.} \\ \text{im } T, x\text{-Diagramm.} \end{cases} \quad (49b)$$

An oberen kritischen Lösungspunkten ist der Fall $(\bar{V}^E)_K > 0$ häufiger als $(\bar{V}^E)_K < 0$. Ein negatives Zusatzvolumen findet man z. B. bei den Systemen Chlorex—*i*-Oktan¹⁴ und *n*-Hexan—Nitrobenzol⁴⁸. An unteren kritischen Lösungspunkten beobachtet man häufig eine beträchtliche Volumenkontraktion. Als Beispiel sei das System Wasser-Triäthylamin erwähnt⁴⁵.

Der isotherm-isobare Verlauf der Funktion $\bar{V}^E(x)$ kann prinzipiell S-förmig sein mit wechselndem Vorzeichen. Bei der kritischen Entmischungstemperatur findet man jedoch, daß \bar{V}^E nach dem vorliegenden, allerdings noch spärlichen Material im gesamten Konzentrationsbereich entweder positiv oder negativ ist^{14, 44–47}.

Ein S-förmiger Kurvenverlauf kommt also nach der bisherigen Erfahrung am K. P. im T, x -Diagramm nicht vor. Dies gilt auch noch in einem größeren Temperaturintervall oberhalb und unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur. Das Vorzeichen von \bar{V}^E bei der kritischen Entmischungstemperatur bestimmt daher das Vorzeichen von \bar{V}^E für alle Konzentrationen in einem größeren Temperaturbereich in der Umgebung der kritischen Temperatur.

Diese Regel wurde in Abschnitt B I 3 bereits für die mittleren molaren Zusatzfunktionen \bar{G}^E, \bar{H}^E und \bar{S}^E ausgesprochen.

Als Beleg für diese Regel, angewandt auf \bar{V}^E , seien außer den schon angeführten Beispielen^{14, 44–47} noch folgende Systeme genannt, deren Meßtemperaturen bis zu 70° oberhalb bzw. unterhalb der kritischen Entmischungstemperaturen liegen: Chlorex—Cyclohexan¹⁸, Chlorex—Methylcyclohexan¹⁸, Chlorex—*n*-Propylalkohol¹⁶, Chlorex—*n*-Amylalkohol¹⁶, Glycerin—Dioxan⁴⁹, Aceton—Schwefelkohlenstoff¹⁹.

Die Gln. (46a), (46b), (48a), (48b), (49a) und (49b) gewinnt man auch auf sehr einfache Weise, wie Prigogine und Defay gezeigt haben, durch Vergleich der Beziehung für die Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur⁵⁰

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_K = \frac{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K}{(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_K} \quad (50)$$

⁴⁷ G. Rehage, noch unveröffentlicht.

⁴⁸ I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 301.

⁴⁹ Yin Lin Wang, Z. phys. Chem. B **45**, 323 [1939].

⁵⁰ J. P. Kuenen³, S. 166.

mit den Vorzeichenaussagen (18a) und (18b) unter Berücksichtigung der Gestalt der experimentell ermittelten P, T -Kurven⁵¹ (vgl. die Abb. 4a, 4b und 4c).

Die Erfahrung zeigt, daß $(dP/dT)_K$ in dem der Messung zugänglichen Druckbereich sehr groß ist und unter Umständen, wie oben bereits erwähnt, an einem oberen K. P. im T, x -Diagramm auch unendlich werden kann. Damit ist aber nach Gl. (50) $(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_K$ gewöhnlich sehr klein bzw. sogar Null. *Die Volumenkurve verläuft also in der Nähe eines kritischen Entmischungspunktes im T, x -Diagramm im allgemeinen flach*⁵².

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so erhält man für die thermodynamischen Funktionen an einem kritischen Lösungspunkt im T, x -Diagramm nach den Gln. (27), (28), (29) und (49) die folgenden Vorzeichenaussagen:

$$(\bar{G}^E)_K > 0; (\bar{H}^E)_K > 0; (\bar{S}^E)_K \gtrless 0; \\ (\bar{V}^E)_K \gtrless 0 \text{ oberer K. P.} \quad (51a)$$

$$(\bar{G}^E)_K > 0; (\bar{H}^E)_K < 0; (\bar{S}^E)_K < 0; \\ (\bar{V}^E)_K < 0 \text{ unterer K. P.} \quad (51b)$$

im T, x -Diagramm.

Die schärfsten Aussagen beziehen sich also auf die Enthalpie und die schwächsten auf das Volumen, da letztere nur mit Hilfe des experimentell ermittelten Verlaufs der kritischen Kurve abgeleitet werden konnten. Die Vorzeichenaussagen sind an einem unteren kritischen Punkt definierter als an einem oberen K. P. Wie die Erfahrung lehrt, gelten die obigen Vorzeichenaussagen nicht allein für den K. P., sondern auch noch in größerer Entfernung von der kritischen Temperatur im gesamten Konzentrationsbereich⁵³.

C. Der Verlauf der Koexistenzkurve am kritischen Punkt

Alle bisherigen Ergebnisse wurden aus einer Be trachtung des Verlaufs der Stabilitätsgrenzkurve am K. P. im T, x -Diagramm und einigen empirischen Regeln gewonnen; d. h. ohne Anwendung

der Koexistenzgleichungen. Außer den Gln. (4a) und (4b) wurde nur die mathematisch sehr einfache Differentialgleichung der Stabilitätsgrenze (3) für die Ableitungen benötigt. Selbstverständlich erhält man alle Ergebnisse auch durch eine analoge Betrachtung der Koexistenzkurve. Im folgenden soll das Verhalten der Koexistenzkurve am K. P. mit demjenigen der Stabilitätsgrenzkurve verglichen werden.

I. Das T, x -Diagramm

1. Der erste nicht verschwindende Differentialquotient der Koexistenzkurve am kritischen Punkt im T, x -Diagramm

Um den Verlauf der Koexistenzkurve am K. P. zu bestimmen, berechnen wir die erste nicht verschwindende Ableitung von T nach x' ⁵⁴ (vgl. Abb. 2). Für die Ableitung benötigen wir die Koexistenzgleichung¹

$$\frac{dT}{dx'} = -\frac{(x'' - x') (\partial^2 \bar{G}' / \partial x'^2)}{\hat{S}(x')}; P = \text{const}, \quad (52)$$

$$\hat{S}(x') \equiv x'' (S'_1 - S''_1) + (1 - x'') (S'_2 - S''_2).$$

S'_i und S''_i sind die partiellen molaren Entropien der Komponente i in den Phasen' bzw. '''. $\hat{S}(x')$ ist die molare Überführungsentropie.

Wir entwickeln Zähler und Nenner der Gl. (52) um den K. P. entlang der Koexistenzkurve in eine Taylor-Reihe und setzen fest:

$$\Delta x' = x' - x_K, \quad (53a)$$

$$\Delta x'' = x'' - x_K, \quad (53b)$$

$$\Delta T = T - T_K = \Delta T(\Delta x') = \Delta T(\Delta x''). \quad (53c)$$

Ferner ist

$$\Delta x' = -\Delta x'', \quad (53d)$$

wie man leicht verifiziert, wenn man ΔT einmal nach Potenzen von $\Delta x'$ und das andere Mal nach Potenzen von $\Delta x''$ entwickelt und die Reihen vergleicht. Für $\partial^2 \bar{G}' / \partial x'^2$ ergibt sich dann die in Gl. (9) angegebene Taylor-Reihe; man hat nur an Stelle von Δx^* die Differenz $\Delta x'$ einzusetzen.

ist, ist nach Gl. (51a) nicht vertretbar und wird auch experimentell nicht immer beobachtet. So findet man z.B. bei den Systemen Chlorex-*i*-Oktan¹⁴ und Glycerin-Dioxan^{22, 49} am oberen K. P. bzw. in der Umgebung des K. P. $\bar{V}^E < 0$ und — wie immer am oberen K. P. — $\bar{H}^E > 0$. — Vgl. dagegen J. P. Kuenen³, S. 157.

⁵⁴ Die Molenbrüche x' und x'' sind im Gegensatz zu x^* und x^{**} experimentell leicht zu bestimmen.

⁵¹ I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 300. Daselbst eine ausführliche Diskussion der Druckabhängigkeit des K. P. im T, x -Diagramm.

⁵² In dem sehr genau gemessenen System Methanol-Cyclohexan findet man z. B. den flachen Verlauf der Volumenkurve am K. P. im T, x -Diagramm (vgl.⁴⁴).

⁵³ Die häufig vertretene Ansicht, daß eine negative Wärmetönung mit einer Volumendilatation verbunden

Für $\hat{S}(x)$ ergibt die Taylor-Entwicklung⁵⁵

$$\hat{S}(x') = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x^2} \right)_K \Delta x' + o(\Delta x'^2). \quad (54)$$

Aus Gl. (52) folgt dann mit den Reihenansätzen (9) und (54) durch Differentiation für die erste nicht verschwindende (gerade) Ableitung von T nach x' :

$$\left(\frac{d^{n-2} T}{d x'^{n-2}} \right)_K = \frac{1}{n-1} \frac{(\partial^n \bar{G}/\partial x^n)_K}{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_K} \\ n = 4 \text{ bzw. } 6 \text{ bzw. } 8 \text{ usw.} \quad (55)$$

Gl. (55) liefert den Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Koexistenzkurve und dem Verlauf der thermodynamischen Funktionen \bar{G} und \bar{S} [bzw. \bar{H} wegen Gl. (7)] am K. P. Aus der Beziehung folgt:

- a) Die Löslichkeitskurve verläuft am kritischen Entmischungspunkt um so flacher, je mehr Ableitungen der mittleren molaren freien Enthalpie nach dem Molenbruch verschwinden. Im Grenzfall verschwinden sämtliche Differentialquotienten $(\partial^n \bar{G}/\partial x^n)_K$ ⁵⁶. Die Funktion $\bar{G}(x)$ und die Koexistenzkurve verlaufen dann in der Umgebung des kritischen Punktes sehr flach, aber nicht notwendig in einem endlichen Konzentrationsbereich waagerecht. Experimentell würde man natürlich zwischen einem sehr flachen und einem exakt horizontalen Verlauf der Koexistenzkurve in der Umgebung des K. P. nicht unterscheiden können⁵⁷.
- b) Der Vergleich von Gl. (55) mit Gl. (14) zeigt, daß die Koexistenzkurve am K. P. um den Faktor $1/n-1$ „flacher“ verläuft als die Stabilitätsgrenzkurve.
- c) Aus den Gln. (14) und (55) geht hervor, daß sich die Koexistenzkurve und die Stabilitätsgrenzkurve am K. P. von um so höherer Ordnung berühren, je mehr Differentialquotienten von \bar{G} nach x am K. P. verschwinden.
- d) Die Krümmung der Koexistenzkurve am K. P. $(d^2 T/d x'^2)_K$ hat nur dann einen endlichen Wert, wenn $(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_K$ nicht verschwindet. Die Krümmung der Koexistenzkurve am K. P. beträgt ein Drittel der Krümmung der Stabilitätsgrenze.

⁵⁵ I. Prigogine u. R. Defay⁵, S. 294.

⁵⁶ Die Stabilitätsbedingung (1) gilt auch in diesem Fall.

⁵⁷ Vgl. dazu die verschiedenen Ansichten über einen horizontalen bzw. gekrümmten Kurvenverlauf der

2. Spezielle Ansätze für die mittlere molare freie Zusatzenthalpie von Nichteletrolytlösungen

Um nähere Aussagen über die Gestalt der Koexistenzkurve am kritischen Entmischungspunkt machen zu können, muß der Konzentrationsverlauf von \bar{G}^E bekannt sein. Zur Beschreibung der Funktion $\bar{G}^E(T, P, x)$ verwendet man bei niedrigmolekularen Nichteletrolytlösungen zweckmäßig den Ansatz⁵⁸

$$\bar{G}^E = x(1-x) \sum_{v=0}^l A_v (2x-1)^v. \quad (56)$$

Die Parameter A_v ($v=0, 1, 2 \dots$) können temperatur- und druckabhängig sein.

Wir prüfen zunächst, unter welchen Bedingungen die Krümmung der Koexistenzkurve $(d^2 T/d x'^2)_K$ am kritischen Punkt einen endlichen Wert besitzt und unter welchen Bedingungen sie verschwindet. Aus Gl. (20), angewandt auf die mittlere molare freie Enthalpie, folgt:

$$\left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_K = \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_{\text{ideal}} + \frac{\partial^4 \bar{G}^E}{\partial x^4}. \quad (57)$$

Aus Gl. (21 a) erhält man durch viermalige Differentiation:

$$\left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_{\text{ideal}} = \frac{2RT[1-3x(1-x)]}{x^3(1-x)^3}. \quad (58)$$

Wenn in Gl. (56) alle A_v außer A_0 und A_1 verschwinden, wird

$$\partial^4 \bar{G}^E / \partial x^4 = 0.$$

Bei derartig einfachen \bar{G}^E -Ansätzen gilt also nach den Gln. (57) und (58) für den kritischen Punkt

$$\left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_K = \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4} \right)_{K,\text{ideal}} = \frac{2RT_K[1-3x_K(1-x_K)]}{x_K^3(1-x_K)^3} > 0. \quad (59)$$

Aus Gl. (59) folgt, daß $(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_K$ um so größer ist, je größer T_K ist und je mehr x_K vom Mittelwert 0,5 abweicht.

Aus den Gln. (55), (22 c) und (7) erhält man mit $n=4$ allgemein

$$\left(\frac{d^2 T}{d x'^2} \right)_K = \frac{T_K}{3} \frac{(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_K}{(\partial^2 \bar{H}^E/\partial x^2)_K}. \quad (60)$$

Koexistenzkurve bei W.G. McMillan u. J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **13**, 276 [1945]; O. K. Rice,⁴; H. D. Baehr, Z. Elektrochem. **58**, 416 [1954].

⁵⁸ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937].

Daraus findet man mit der speziellen Beziehung (59)

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2} \right)_K = \frac{2RT_K^2 [1 - 3x_K(1-x_K)]}{3 \left(\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} \right)_K \cdot x_K^3 (1-x_K)^3}. \quad (61)$$

Wenn zur Beschreibung des Konzentrationsverlaufs der Funktion \bar{G}^E nach Gl. (56) die ersten beiden Parameter A_0 und A_1 genügen, dann hat die Krümmung der Koexistenzkurve am K. P. nach Gl. (61) wegen der Beziehungen (25a), (26a) und (59) *stets* einen endlichen Wert. Aus Gl. (61) geht hervor, daß in diesen Fällen die Krümmung um so größer ist, je größer T_K ist, je stärker x_K vom Mittelwert 0,5 abweicht und je kleiner $(\partial^2 \bar{H}^E / \partial x^2)_K$ ist.

In besonders empfindlicher Weise ist die Krümmung der Entmischungskurve am K. P. von der kritischen Zusammensetzung x_K abhängig. Der Faktor

$$1 - 3x_K(1-x_K)/x_K^3(1-x_K)^3$$

hat für $x_K = 0,5$ den Wert 2 und für $x_K = 0,1$ den Wert 730. In der Tat findet man bei einer Prüfung der gemessenen Löslichkeitskurven, daß eine kleine kritische Konzentration in den meisten Fällen mit einer großen Krümmung der Entmischungskurve am K. P. verknüpft ist.^{58 a}

Der Einfluß der kritischen Koordinaten x_K und T_K auf die Krümmung der Entmischungskurve am K. P. läßt sich gut an Fraktionen eines hochpolymeren Stoffes in ein- und demselben Lösungsmittel (L. M.) verfolgen. Die kritische Konzentration ist in allen Fällen weit zur Seite des reinen L. M. verschoben. Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt x_K ab und T_K zu⁵⁹. Nach Gl. (61) muß demnach mit wachsendem Polymerisationsgrad die Krümmung der Entmischungskurve am K. P. zunehmen, wenn man einen ungefähr konstanten Wert von $(\partial^2 \bar{H}^E / \partial x^2)_K$ voraussetzen kann. Bei unendlich großem Polymerisationsgrad^{59 a} wird $x_K = 0$, d. h. die hochpolymere Lösung koexistiert mit dem reinen L. M. Dann wird nach Gl. (61) die Krümmung der Entmischungskurve am K. P. unendlich groß.

In Abb. 5 sind Messungen von Jenckel und Gorke⁵⁹ an Polymethacrylesterfraktionen in *n*-Butanol wiedergegeben und in Abb. 6 Messungen von Shultz und Flory⁶⁰ an Polyisobutylenfraktionen in Diisobutylketon. Aus beiden Abb. geht hervor, daß eine Zunahme der kritischen Temperatur und eine Abnahme der kritischen Konzentration des Gelösten eine Vergrößerung der Krümmung der Löslichkeitskurve am K. P. zur Folge hat. Dazu muß bemerkt werden,

dass eine klare Beurteilung dieses Sachverhaltes im allgemeinen schwierig ist wegen der hohen Anforderungen, die an die Meßgenauigkeit zu stellen sind. Die Wahl des Konzentrationsmaßes (in Abb. 5 der Grundmolenbruch und in Abb. 6 der Volumenbruch) ist für diese qualitative Betrachtung belanglos.

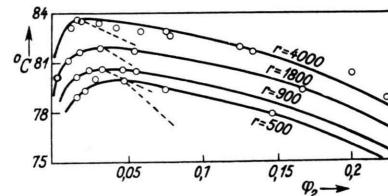


Abb. 5. Entmischungskurven von Polymethacrylesterfraktionen in *n*-Butylalkohol nach Jenckel und Gorke. q_2 ist der Grundmolenbruch und r der Polymerisationsgrad des Polymethacrylsäuremethylesters. Die gestrichelten Linien („gerade Durchmesser“) dienen zur Bestimmung der kritischen Konzentrationen.

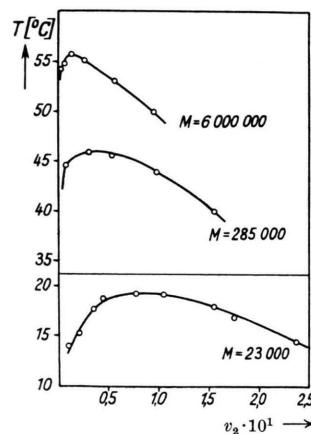


Abb. 6. Entmischungskurven von Polyisobutylenfraktionen in Diisobutylketon nach Shultz und Flory. v_2 ist der Volumenbruch und M das Molekulargewicht des Polyisobutylen.

Sind in Gl. (56) auch höhere Koeffizienten als A_0 bzw. A_1 von Null verschieden, so ist

$$(\partial^4 \bar{G}^E / \partial x^4) \neq 0.$$

Im Sonderfall

$$\left(\frac{\partial^4 \bar{G}^E}{\partial x^4} \right)_K = - \frac{2RT_K [1 - 3x_K(1-x_K)]}{x_K^3(1-x_K)^3} < 0 \quad (62)$$

wird nach Gl. (57)

$$(\partial^4 \bar{G} / \partial x^4) = 0,$$

und die Krümmung der Entmischungskurve am kritischen Lösungspunkt verschwindet nach Gl. (60).

Demnach kann die Krümmung der Koexistenzkurve am kritischen Lösungspunkt im T, x -Dia-

^{58 a} Beispiele dazu bei E. H. Büchner²⁵, S. 77 und 79. Ein bekanntes Beispiel ist das System Phenol-Wasser ($x_K = 0,1$) mit einer sehr stark gekrümmten Entmischungskurve.

⁵⁹ E. Jenckel u. K. Gorke, Z. Naturforschg. **5a**,

556 [1950]; E. Jenckel u. J. Delahaye, ebd. **7a**, 682 [1952].

^{59 a} A. Münster in H. A. Stuart, Das Makromolekül in Lösungen, Berlin 1953, S. 200.

⁶⁰ A. R. Shultz u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4760 [1952].

gramm nur dann gleich Null werden, wenn die Parameter A_0 und A_1 zur Beschreibung der Funktion \bar{G}^E nicht mehr genügen. Das Verschwinden der Krümmung wird wegen der Bedingungs-gleichung (62) nur selten vorkommen.

Sehr einfache Aussagen über den Verlauf der Koexistenzkurve am K. P. im T, x -Diagramm werden gewonnen, wenn in Gl. (56) alle Koeffizienten außer A_0 verschwinden.

Ist A_0 nur eine Temperaturfunktion, so erhält man den in Abschnitt B I 3 [Gl. (30)] bereits erwähnten Ansatz

$$\bar{G}^E = A_0(T) x (1 - x).$$

Gilt dieser Ansatz in einem endlichen Temperaturbereich, so folgt mit der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}^E}{T} \right) = - \frac{\bar{H}^E}{T^2}, \quad (63)$$

dass \bar{H}^E in diesem Temperaturbereich ebenfalls symmetrisch in x ist und gegeben ist durch den Ausdruck

$$\bar{H}^E = B_0 x (1 - x) \quad (64)$$

mit $B_0 = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{A_0}{T} \right)$.

Aus Gl. (64) ergibt sich durch zweimalige Differentiation

$$\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} = -2B_0. \quad (65a)$$

Die Kombination der Gln. (64) und (65a) liefert die Beziehung

$$\frac{\partial^2 \bar{H}^E}{\partial x^2} = -\frac{2\bar{H}^E}{x(1-x)}. \quad (65b)$$

Durch Einsetzen der Gln. (31b) und (65b) in Gl. (61) findet man⁶¹

⁶¹ Obwohl viele niedrigmolekulare Nichtelektrolytlösungen dem Ansatz von Porter und Haase näherungsweise oder im Rahmen der Meßgenauigkeit sogar genau gehorchen, braucht Gl. (66) trotzdem in diesen Systemen nicht erfüllt zu sein. Das liegt daran, daß Gl. (66) nach Gl. (60) implizit höhere Differentialquotienten von \bar{G} nach x enthält und nach Gl. (63) den Differentialquotienten von \bar{G}^E/T nach T . Geringe Abweichungen der Funktion \bar{G}^E von Gl. (30) können sich aber, wie oben schon bemerkt, bei den Differentiationen in starkem Maße bemerkbar machen. Trotzdem ist Gl. (66) von Interesse, da man sieht, in welcher Weise — wenigstens qualitativ — die Größen $(\bar{H}^E)_K$ und T_K den Verlauf der Entmischungskurve am K. P. beeinflussen.

⁶² Vgl. dazu R. Haase, Z. Elektrochem. **55**, 29 [1951].

⁶³ Die Erfahrung wie auch die statistische Theorie lehren, daß Mischungen, die den Herzfeld-Heitlerschen

$$(d^2 T/dx'^2)_K = -\frac{4}{3} R T_K^2 / (\bar{H}^E)_K. \quad (66)$$

Bei Gültigkeit des Ansatzes von Porter u. Haase, auch in bezug auf die Differentiationen, ist nach Gl. (66) der Betrag der Krümmung der Koexistenzkurve an einem K. P. im T, x -Diagramm um so größer, je größer T_K und je kleiner der Betrag von $(\bar{H}^E)_K$ ist.

Ist in dem einparametrischen Ansatz für \bar{G}^E [Gl. (30)] A_0 temperaturunabhängig, so erhält man den Herzfeld-Heitlerschen Ansatz⁶², dem in der modernen statistischen Theorie die nullte Näherung der streng regulären Lösung entspricht³⁵. Mit Gl. (38a) folgt dann aus Gl. (66) die einfache Beziehung

$$(d^2 T/dx'^2)_K = -\frac{8}{3} T_K. \quad (67)$$

Bei Anwendbarkeit des Herzfeld-Heitlerschen Ansatzes ist demnach die Krümmung der Entmischungskurve am K. P. im T, x -Diagramm um so negativer, je größer T_K ist⁶³.

In Abb. 7 sind Entmischungskurven des Schwefels in verschiedenen organischen L. M. dargestellt. Die kritischen Konzentrationen liegen zwischen den Molbrüchen 0,4 und 0,5. Büchner bemerkt zu diesen Systemen, daß die Kurven um so flacher verlaufen, je tiefer der K. P. liegt^{63a}. Diese qualitative Aussage ist in Gl. (67) quantitativ formuliert. Wenn auch die Beziehung (67) im strengen Sinne nicht gelten kann⁶³, so ist sie doch als allgemeine Regel brauchbar, wie das Beispiel der Schwefelsysteme zeigt. Ein weiteres Beispiel bilden die von Hildebrand und Cochran⁶⁴ gemessenen Löslichkeitskurven des Perfluoromethylcyclohexans in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Chloroform und Toluol. Auch hier ist eine hohe (niedrige) kritische Temperatur mit einer starken (schwachen) Krümmung der Entmischungskurve am K. P. verknüpft. Einschränkend sei bemerkt, daß die Regel natürlich nur unter der Voraussetzung gelten

Ansatz im strengen Sinne befolgen, nicht existieren. Trotzdem ist dieser Ansatz und allgemein die Theorie der regulären Lösung in der Vergangenheit von großer Bedeutung gewesen, als einfachste Theorie einer nicht-idealen Lösung und als Basis für weitere Näherungen. In diesem Sinne und in bezug auf eine einfache Klassifizierung der Lösungen ist die Theorie der regulären Lösung bzw. der Spezialfall des Herzfeld-Heitlerschen Ansatzes auch heute noch von Nutzen.

^{63a} Das System Benzylchlorid-Schwefel wurde von J. Boguski u. W. Jakubowsky gemessen (J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 92 [1905]) und das System Senfgas-Schwefel von J. A. Wilkinson, Christ Neilson u. H. M. Wyld (J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1377 [1920]). Die übrigen Systeme entstammen der grundlegenden Arbeit von W. Alexejew, Wied. Ann. **28**, 305 [1886].

⁶⁴ J. H. Hildebrand u. D. R. F. Cochran, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 22 [1949]. Vgl. auch J. H. Hildebrand u. R. L. Scott²⁸, S. 455.

kann, daß die Gln. (38 a) und (38 b) — wenigstens näherungsweise — erfüllt sind.

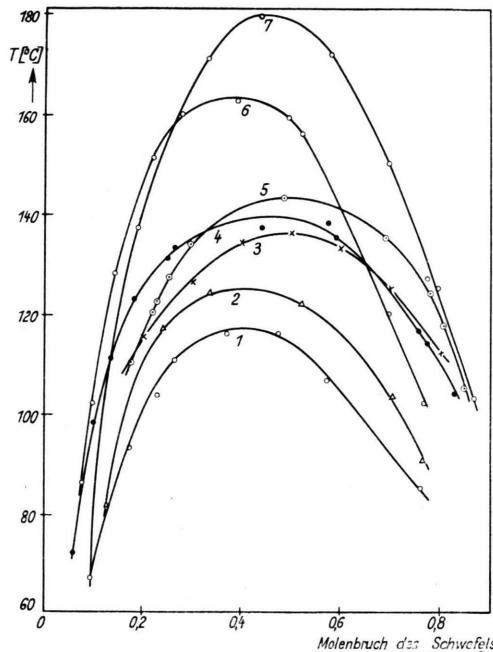


Abb. 7. Entmischungskurven von Schwefel in organischen Lösungsmitteln. Die Molgröße des Schwefels ist zu S_8 angenommen. 1 Chlorbenzol, 2 Senföl, 3 Benzylchlorid, 4 Anilin, 5 β , β' -Dichlordinäthylsulfid (Senfgas), 6 Benzol, 7 Toluol.

II. Das P, x -Diagramm

1. Der erste nicht verschwindende Differentialquotient der Koexistenzkurve am kritischen Punkt im P, x -Diagramm

Für den Verlauf der Koexistenzkurve am K. P. im P, x -Diagramm ist ebenfalls der erste nicht verschwindende Differentialquotient von P nach x' maßgebend (vgl. Abb. 3). Man geht wieder von der Koexistenzgleichung aus¹

$$\frac{dP}{dx'} = \frac{(x' - x'') (\partial^2 \bar{G}' / \partial x'^2)}{\hat{V}(x')}, \quad T = \text{const}, \quad (68)$$

$$\hat{V}(x') \equiv x''(V_1' - V_1'') + (1 - x'')(V_2' - V_2'').$$

Weiterhin verfährt man genau so wie in Abschnitt C I 1. Man hat nur an Stelle von T den Druck P zu setzen und an Stelle von $\hat{S}(x')$ das negative Überführungsvolumen $-\hat{V}(x')$. Analog zu Gl. (55) erhält man für den ersten nicht verschwindenden Differentialquotienten von P nach x' am kritischen Punkt K' im P, x -Diagramm

$$\left(\frac{d^{n-2} P}{d x'^{n-2}} \right)_{K'=K'} = -\frac{1}{n-1} \frac{(\partial^n \bar{G}' / \partial x'^n)_{K'}}{(\partial^2 \bar{V} / \partial x'^2)_{K'}}, \quad (69)$$

$$n = 4 \text{ bzw. } 6 \text{ bzw. } 8 \text{ usw.}$$

Die Folgerungen der Gl. (55) a)–d) gelten sinngemäß auch hier.

Bezieht man die Gln. (55) und (69) auf den gleichen Punkt der kritischen Linie ($K = K'$), so folgt durch Kombination der beiden Beziehungen

$$\frac{\left(\frac{d^{n-2} P}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}}{\left(\frac{d^{n-2} T}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial x'^2} \right)_{K=K'}}{\left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x'^2} \right)_{K=K'}}. \quad (70)$$

Mit den Gln. (50), (14) und (44) ergibt sich

$$\frac{\left(\frac{d^{n-2} P}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}}{\left(\frac{d^{n-2} T}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}} = -\left(\frac{dP}{dT} \right)_{K=K'} = \frac{\left(\frac{d^{n-2} P}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}}{\left(\frac{d^{n-2} T}{d x'^{n-2}} \right)_{K=K'}}. \quad (71)$$

Gl. (71) liefert den Zusammenhang zwischen den ersten nicht verschwindenden Differentialquotienten von T und P nach x' bzw. x^* an ein- und demselben Punkt der kritischen Linie und der Änderung der kritischen Lösungstemperatur mit dem Druck.

Aus Gl. (71) folgt, daß die Größen $(d^{n-2} P / d x'^{n-2})_{K=K'}$ und $(d^{n-2} P / d x'^{n-2})_{K=K'}$ unendlich werden, wenn der Betrag von $(dP/dT)_{K=K'}$ unendlich wird. Dieser Zusammenhang wurde in Abschnitt B II 3 schon benutzt.

In normalen Fällen ist $n = 4$. Dann ergibt sich für das Verhältnis der Krümmungen der beiden Koexistenzkurven aus Gl. (71)

$$\frac{(d^2 P / d x'^2)_{K=K'}}{(d^2 T / d x'^2)_{K=K'}} = -\left(\frac{dP}{dT} \right)_{K=K'}. \quad (72)$$

Da die Größen $(dP/dT)_{K=K'}$ und $(d^2 T / d x'^2)_{K=K'}$ meßbar sind, läßt sich aus Gl. (72) die experimentell schwer zugängliche Größe $(d^2 P / d x'^2)_{K=K'}$ bestimmen.

2. Spezielle Ansätze für die mittlere molare freie Zusatzenthalpie

Um weitere Aussagen über die Form der Koexistenzkurve am kritischen Punkt K' im P, x -Diagramm machen zu können, benutzen wir wieder die Beziehung (56) und setzen voraus, daß die Koeffizienten A_v druckabhängig sind. Gl. (59) gilt unter den in Abschnitt C I 2 angegebenen Voraussetzungen auch für den kritischen Punkt K' im P, x -Diagramm.

Aus den Gln. (69) und (47) folgt zunächst für $n=4$ die zu Gl. (60) analoge Beziehung:

$$\left(\frac{d^2 P}{d x'^2}\right)_{K'} = -\frac{1}{3} \frac{(\partial^4 \bar{G}/\partial x^4)_{K'}}{(\partial^2 \bar{V}^E/\partial x^2)_{K'}}. \quad (73)$$

Wenn in Gl. (56) alle A_ν , außer A_0 und A_1 verschwinden, ergibt sich aus Gl. (73) mit Gl. (59), bezogen auf den kritischen Punkt K' im P, x -Diagramm,

$$\left(\frac{d^2 P}{d x'^2}\right)_{K'} = -\frac{2}{3} \frac{R T_K [1 - 3 x_{K'} (1 - x_{K'})]}{\left(\frac{\partial^2 \bar{V}^E}{\partial x^2}\right)_{K'} x_{K'}^3 (1 - x_{K'})^3}. \quad (74)$$

Wir nehmen wieder den einfachen Fall an, daß alle Parameter außer A_0 in Gl. (56) verschwinden. Dann gilt

$$\bar{G}^E = A_0 (P) x (1 - x). \quad (74a)$$

Ist dieser Ansatz in einem endlichen Druckbereich erfüllt, dann ergibt sich mit der bekannten Beziehung

$$\partial \bar{G}^E / \partial P = \bar{V}^E \quad (75)$$

für das Zusatzvolumen der einfache Ausdruck

$$\bar{V}^E = C_0 x (1 - x) \quad (76a)$$

mit $C_0 = d A_0 / d P$.

Analog zu Gl. (65b) gilt

$$\frac{\partial^2 \bar{V}^E}{\partial x^2} = -\frac{2 \bar{V}^E}{x (1 - x)}. \quad (76b)$$

Aus Gl. (74) erhält man mit $x_{K'} = 1/2$ und Gl. (76b) die der Gl. (66) entsprechende Beziehung:

$$\left(\frac{d^2 P}{d x'^2}\right)_{K'} = \frac{4}{3} \frac{R T_{K'}}{(\bar{V}^E)_{K'}}. \quad (77)$$

Bei Gültigkeit des einparametrischen Ansatzes (74a) ist also nach Gl. (77) der Betrag der Krümmung der Koexistenzkurve an einem kritischen Punkt K' im P, x -Diagramm um so größer, je größer $T_{K'}$ und je kleiner der Betrag von $(\bar{V}^E)_{K'}$ ist.

Wir betrachten nun den Parameter A_0 des symmetrischen \bar{G}^E -Ansatzes als temperatur- und druckabhängig

$$\bar{G}^E = A_0 (T, P) x (1 - x). \quad (77a)$$

Weiterhin nehmen wir an, daß diese Beziehung in einem endlichen Temperatur- und Druckbereich gilt. Wendet man unter dieser Voraussetzung die Gln. (66) und (77) auf denselben Punkt der kriti-

schen Kurve an ($K = K'$), so gelangt man durch Einsetzen in Gl. (72) zu der folgenden einfachen Formel für die Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur^{64 a}:

$$\left(\frac{d T}{d P}\right)_K = \frac{T_K (\bar{V}^E)_K}{(\bar{H}^E)_K}. \quad (78)$$

Nach Gl. (78) ist der Betrag der Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur um so größer, je größer T_K und $|(\bar{V}^E)_K|$ sind und je kleiner $|(\bar{H}^E)_K|$ ist. Die kritische Temperatur ist unabhängig vom Druck, wenn $(\bar{V}^E)_K$ verschwindet⁶⁵.

Die Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur ist im allgemeinen sehr gering. Der größte gemessene Wert beträgt etwa 1 [grad/atm]⁴¹.

Zwei Beispiele für den Anwendungsbereich der Gl. (78) seien betrachtet. Bei Normaldruck ist im System Anilin-Cyclohexan $T_K = 303$ [$^{\circ}$ K], $(\bar{V}^E)_K = 0,4$ [cm^3/Mol]⁴⁶ und $(\bar{H}^E)_K = 400$ [cal/Mol]¹². Mit diesen Werten folgt aus Gl. (78)

$$(dT/dP)_K = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ [grad/atm].}$$

Von Kohnstamm u. Timmermans wurde bei einer Atmosphäre der Wert

$$(dT/dP)_K = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ [grad/atm]}$$

gemessen⁶⁶.

Im System Wasser-Triäthylamin erhält man mit den bei 1 atm gemessenen Werten^{8, 11} $T_K = 291,6$ [$^{\circ}$ K], $(\bar{V}^E)_K = -1,2$ [cm^3/Mol] und $(\bar{H}^E)_K = -390$ [cal/Mol] aus Gl. (78)

$$(dT/dP)_K = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ [grad/atm].}$$

Der unmittelbar gemessene Wert⁶⁶ beträgt zwischen 5 und 200 atm

$$(dT/dP)_K = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ [grad/atm].}$$

Obwohl in beiden Beispielen Gl. (77a) nur als grobe Näherung anwendbar ist, stimmen die aus Gl. (78) berechneten Werte gut mit den direkt gemessenen überein.

Nicht in jedem Fall wird man eine so gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und nach Gl. (78) berechneten Größen erwarten können. Gl. (78) ist jedoch immer von Nutzen, um aus einer der beiden Größen $(dT/dP)_K$ und $(\bar{V}^E)_K$ das Vorzeichen der anderen Größe zu bestimmen. Das betrifft nur den oberen K. P., da am unteren K. P. nach Gl. (51b) alle Vorzeichen festliegen.

Ist der Parameter A_0 nur von P abhängig [Gl. (74a)], so folgt aus (78) mit (38a)

$$(dT/dP)_K = 2 (\bar{V}^E)_K / R. \quad (79)$$

modell beruhen, wird $\bar{V}^E = 0$ vorausgesetzt. Diese Theorien liefern also stets $(dT/dP)_K = 0$.

⁶⁴ Ph. Kohnstamm u. J. Timmermans, Versl. Akad. Amsterdam **21**, 783 [1912], Proc. 15, 1021.

⁶⁵ Diese Beziehung läßt sich natürlich auch direkt aus Gl. (50) ableiten.

⁶⁶ In den statistischen Theorien, die auf dem Gitter-

In diesem Fall wird also die Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur allein durch das Zusatzvolumen bestimmt. Mit

$$R \approx 2 \text{ [cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$$

ergibt sich die Näherung:

$$(dT/dP)_K \approx (\bar{V}^E)_K \text{ [cm}^3 \cdot \text{cal}^{-1} \cdot \text{grad}]. \quad (80)$$

Gl. (80) ist als Faustregel brauchbar. Für das System Cyclohexan—Anilin findet man mit dem oben angegebenen Wert für $(\bar{V}^E)_K$ aus Gl. (80)

$$(dT/dP)_K = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ [grad/atm].}$$

Gl. (80) ist ebenfalls auf den unteren K. P. anwendbar, wenn man eine der beiden Größen mit

dem negativen Vorzeichen versieht. Dies entspricht in Gl. (78) der Näherung

$$(\bar{H}^E)_K \approx -T_K \text{ [cal/Mol].}$$

Ist A_0 nur eine Temperaturfunktion, bzw. eine von T und P unabhängige Konstante, so folgt mit Gl. (75) wegen $\partial \bar{G}^E / \partial P = 0$ aus Gl. (78)

$$(dT/dP)_K = 0.$$

Herrn Prof. Dr. E. Jenckel danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für zahlreiche Hinweise und kritische Bemerkungen.
Herrn Dozent Dr. R. Haase schulde ich besonderen Dank für viele wertvolle Diskussionen.

Zur Systematik der Mischphasen

Von HEINZ MAUSER und GUSTAV KORTÜM

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **10a**, 317—322 [1955]; eingegangen am 1. Februar 1955)

Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wird nachgewiesen, daß die Zusatzwerte der thermodynamischen Mischungseffekte sich in fluiden Mischphasen gegenseitig bedingen. Diese Zusatzwerte werden, abgesehen von singulären Stellen, entweder gleichzeitig für alle Temperaturen und Drucke null (ideale Mischungen), oder sie nehmen gleichzeitig endliche Werte an (reale Mischungen). Die Begriffe der regulären und athermischen Mischungen im Sinne des üblichen Sprachgebrauchs sind daher vom thermodynamischen Standpunkt aus abzulehnen.

Die Theorie der binären Flüssigkeitsgemische ist trotz der grundlegenden Arbeiten von van Laar, Dolezalek, Hildebrand, Guggenheim, Scatchard¹ und vieler anderer hervorragender Forscher auch heute noch im wesentlichen unbefriedigend. Aus den Eigenschaften der reinen Komponenten lassen sich noch keine verbindlichen Aussagen über die thermodynamischen Mischungseffekte gewinnen, und auch aus der Konzentrationsabhängigkeit einzelner Mischungseffekte lassen sich keine Schlüsse auf das Verhalten anderer Mischungseffekte ziehen. Doch haben die vorwiegend statistischen Arbeiten von Hildebrand und Guggenheim zu einer Systematik der Mischphasen geführt, die weitgehend in die moderne thermodynamische Literatur Eingang gefunden hat. Danach unterscheidet man:

1. Ideale Mischungen. Die freie Mischungsenthalpie ist dieselbe wie bei idealen Gasgemischen. Ideale

Mischungen sind bei Systemen zu erwarten, deren Komponenten Moleküle angenehrt gleicher Größe und Gestalt besitzen und bei denen die Wechselwirkungskräfte zwischen gleichen und ungleichen Molekülen von derselben Größe sind.

2. Reguläre Mischungen. Die Mischungsentropie ist bei diesen Mischungen dieselbe wie bei idealen Gasgemischen, doch ist die Mischungsenthalpie endlich. Reguläre Mischungen sind bei Stoffen zu erwarten, deren Moleküle zwar ebenfalls gleiche Größe und Gestalt besitzen, bei denen aber die Wechselwirkungskräfte zwischen gleichen und ungleichen Molekülen verschieden, jedoch „unspezifisch“, sind.

3. Halbideale Mischungen. Bei diesen treten keine Enthalpie- und Volumeneffekte bei der Mischung auf, jedoch weichen freie Mischungsenthalpie und -entropie vom idealen Wert ab.

[1919]. — J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold publishing corporation, 3. Aufl. New York 1950.

¹ Zusammenfassende Darstellungen mit weiteren Literaturangaben bei R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge XXIII