

Theoretische Behandlung flüssiger Mischungen mit Hilfe von Gleichgewichtsmodellen

Teil II. Binäre symmetrische Mischungen

(Mischungsenthalpien, Dampfdruck- und Siedediagramme, Azeotropie, flüssig-flüssig-Entmischung)

F. Becker, M. Kiefer, H. Koukol, P. Rhensius und H. D. Schäfer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **28 a**, 772–784 [1973]; eingegangen am 4. Januar 1973)

Theoretical Treatment of Liquid Mixtures by Means of Equilibrium Models

This paper contains further applications on symmetrical liquid mixtures of the molecular thermodynamic theory which has been developed in part I of this series. The essential feature of this theory is the superposition of "chemical" and "random" exchange equilibria between "complexes" formed by a given molecule and its z nearest neighbours, thus allowing a unified treatment of the thermodynamic phenomena in binary liquid mixtures using the equilibrium constant K of the ideal law of mass action and the energy w of pair interactions as parameters.

The temperature and pressure dependences of K and the evaluation of experimental excess enthalpy and excess volume data are treated. Formulas and examples for the calculation of K and w from isothermal and non-isothermal vapour-liquid equilibrium data are given. The conditions for azeotropy with minimum or maximum vapour pressure, resp., are derived. Melting curves for a symmetric eutectic system with superposed miscibility gap are discussed. Further models for partially miscible liquids with competing self-association and complex-formation are treated showing the phenomenon of two separated miscibility gaps.

In der vorangegangenen 1. Mitteilung¹ haben wir eine auf einem einfachen molekularen Modell beruhende thermodynamische Theorie flüssiger Mischungen entwickelt, die es unter Verwendung von Gleichgewichtskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz und von Energieparametern für die Paar-Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen erlaubt, die Gesamtheit der thermodynamischen Phänomene in flüssigen Mischungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu beschreiben. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, daß eine Überlagerung zwischen einem die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigenden „chemischen“ und einem die dichte Packung der Moleküle in der kondensierten Phase berücksichtigenden „statistischen“ Gleichgewicht („Zufallsgleichgewicht“) stattfindet, deren gemeinsame Gleichgewichtskonstante den Wert annimmt, der dem Minimum der freien Enthalpie des Systems entspricht (bei $p, T = \text{const}$). Die bisher behandelten Modelle mit $z = 1$ und $z = 4$ (z = Zahl der nächsten Nachbarn eines jeden Moleküls, mit denen Paarwechselwirkungen bestehen) bezogen sich auf „symmetrische“ Mischungen, bei denen die thermodynamischen Zusatzfunktionen H^E , G^E und S^E symmetrische Funktionen des Molenbruchs sind.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Becker, Institut für Physikal. Chemie der Universität Frankfurt/Main, D-6000 Frankfurt/Main 1, Robert-Mayer-Straße 11.

Diese Symmetrie vereinfacht die mathematische Behandlung, insbesondere der Entmischungsphänomene, erheblich, so daß sich die Anwendungsmöglichkeiten der Modelle besser überschauen lassen. Grundsätzlich erlauben jedoch alle Modelle mit $z \geq 2$ die Behandlung unsymmetrischer Mischungen, wozu mindestens zwei Gleichgewichtskonstanten und zwei Wechselwirkungsparameter erforderlich sind.

In der vorliegenden Arbeit sollen weitere Eigenschaften symmetrischer Mischungen an Hand von Gleichgewichtsmodellen mit $z = 1$ und $z = 4$ untersucht und mit experimentellen Daten verglichen werden, und zwar die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und die Auswertung der molaren Zusatzenthalpien und Zusatzvolumina, die Auswertung von Dampfdruck- und Siedediagrammen sowie die Azeotropie, die Überlagerung von Schmelzdiagrammen mit Mischungslücken und die begrenzte Mischbarkeit mit zwei getrennten Entmischungsgebieten.

I. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten; Auswertung von Messungen der molaren Zusatzenthalpien und -volumina

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit führen wir die Diskussion für den einfachsten Fall $z = 1$



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.

durch; der Übergang zu $z=4$ lässt sich ohne Schwierigkeit durch Einsetzen der entsprechenden Formeln für G^E bzw. die Aktivitäten vollziehen. Wie in¹,

Gl. (12), gezeigt worden ist, lautet die freie Bildungsenthalpie pro Mol der Komplexe AB

$$\Delta G_{AB} = -RT \ln K. \quad (1)$$

Die Bildungsenthalpie ΔH_{AB} und das Bildungsvolumen ΔV_{AB} ergeben sich daraus auf Grund der Beziehungen

$$\Delta H_{AB} = w = \Delta G_{AB} - T(\partial \Delta G_{AB}/\partial T)_p = RT^2(\partial \ln K/\partial T)_p, \quad (2)$$

$$\Delta V_{AB} = (\partial \Delta G_{AB}/\partial p)_T = -RT(\partial \ln K/\partial p)_T, \quad (3)$$

so daß Temperatur- und Druckkoeffizient von K die bekannten Formen

$$(\partial \ln K/\partial T)_p = w/RT^2; \quad (\partial \ln K/\partial p)_T = -\Delta V_{AB}/RT \quad (4)$$

annehmen. Die molare freie Zusatzenthalpie wird nach¹, Gl. (17), erhalten, indem man die für ein Mol AB gültige Größe (1) mit der halben Summe aus dem „chemischen“ und dem „statistischen“ Molenbruch der Komplexe AB multipliziert:

$$G^E = -RT \ln K [\frac{1}{2}N_{AB} + N_A^0(1 - N_A^0)]. \quad (5)$$

(N_A^0 = analytischer Molenbruch der Komponente A). H^E und V^E ergeben sich aus (5) mittels

$$H^E = G^E - T(\partial G^E/\partial T)_p = RT^2 \partial [\ln K (\frac{1}{2}N_{AB} + N_A^0(1 - N_A^0))] / \partial T, \quad (6)$$

$$V^E = (\partial G^E/\partial p)_T = -RT \partial [\ln K (\frac{1}{2}N_{AB} + N_A^0(1 - N_A^0))] / \partial p. \quad (7)$$

Berücksichtigt man, daß

$$(\partial N_{AB}/\partial T)_p = K(\partial \ln K/\partial T)_p \cdot (\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0} = (wK/RT^2) \cdot (\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0}, \quad (8)$$

$$(\partial N_{AB}/\partial p)_T = K(\partial \ln K/\partial p)_T \cdot (\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0} = -(\Delta V_{AB}K/RT) \cdot (\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0}, \quad (9)$$

so wird

$$H^E = w \cdot \varphi; \quad V^E = \Delta V_{AB} \cdot \varphi, \quad (10)$$

wobei

$$\varphi \equiv \frac{1}{2}N_{AB} + \frac{1}{2}K \ln K (\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0} + N_A^0(1 - N_A^0) \quad (11)$$

ist. Die expliziten Ausdrücke für N_{AB} und für $(\partial N_{AB}/\partial K)_{N_A^0}$ sind in¹, Gl. (14) und (23), wiedergegeben. Für den Fall $z=4$ sind die Gln. (67) bis (70) l. c.¹ sinngemäß zu verwenden.

Nach Gl. (10) ist H^E proportional w und verschwindet somit – außer bei $N_A^0=0$ und $N_A^0=1$ – nur, wenn auch w verschwindet. $w=0$ stellt aber voraussetzungsgemäß den Fall der idealen Mischung dar. Ist $w \neq 0$, so tragen sämtliche A–B-Kontakte zu H^E bei, unabhängig davon, ob sie vom chemischen oder vom statistischen Gleichgewicht herrühren. Die Ausdrücke für H^E und V^E unterscheiden sich nach Gln. (10) nur durch die Faktoren w und ΔV_{AB} , d. h. beide Funktionen sollten ähnlich verlaufen. Wenn H^E symmetrisch ist, so sollte auch V^E symmetrisch sein und umgekehrt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Da $\varphi \geq 0$ ist, haben bei symmetrischen Mischungen H^E und w bzw. V^E und ΔV_{AB} dasselbe Vorzeichen. Befindet man sich in der Nähe der Entmischungsgrenze, so kann angenommen werden, daß $w > 0$ ist, d. h. K sinkt nach Gl.

(4) mit abnehmender Temperatur. Da man durch Verkleinerung von K aus dem homogenen in das heterogene Gebiet gelangt [vgl. ¹, Gl. (21)], handelt es sich bei dem für $K_{kr}=0,1849$ (bei $N_A^0=0,5$) errechneten Wert um einen oberen kritischen Entmischungspunkt. Ist ΔV_{AB} und damit auch $V^E < 0$, so nimmt nach Gl. (4) K mit wachsendem Druck zu. Etwas vorhandene Mischungslücken werden also mit steigendem Druck kleiner, während sie sich im Falle $V^E > 0$ durch Druckerhöhung verbreitern.

Es gibt Systeme mit nahezu symmetrischem Verlauf der Mischungsenthalpie, bei denen eine Anwendung des Gleichgewichtsmodells mit $z=1$ auf Grund der Bevorzugung der Wechselwirkung mit einem einzigen Nachbarmolekül gerechtfertigt erscheint. Dies trifft z. B. für die Systeme aus aliphatischen Äthern und Chloroform zu, die wir bereits früher² unter Anwendung eines rein chemischen Einstufen-Gleichgewichtsmodells ausgewertet haben. Unter Benutzung der Meßwerte H_{exp}^E nach² und der berechneten Werte H_{ber}^E nach Gl. (10) liefert die Minimum-

Tab. 1. Mischungswärmen von Systemen aus aliphatischen Äthern mit Chloroform bei 25° nach². Auswertung mittels des Gleichgewichtsmodells $z=1$ [Gleichung (10)].

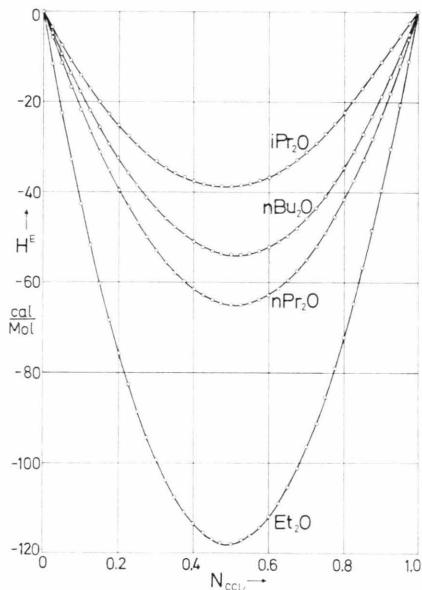
CHCl_3 mit	$-H_{\text{max}}^E$ cal/Mol	$N_{\text{CHCl}_3}^{\text{max}}$	$-w$ cal/Mol	K	$U(w, K)$ (cal/Mol) ²	m cal/Mol	Abweichung (%) Mitte	Abweichung (%) Rand
Et_2O	653	0,505	1078	1,54	235	2,49	0,5	1,0
$n\text{Pr}_2\text{O}$	467	0,502	796	1,42	18	0,69	0,2	0,6
$n\text{Bu}_2\text{O}$	442	0,505	741	1,49	328	2,94	0,8	1,2
$i\text{Pr}_2\text{O}$	706	0,500	1134	1,68	963	5,03	0,5	1,7

suche der Fehlerquadratsumme

$$U(K, w) = \sum_{i=1}^n (H_{\text{exp}}^E - H_{\text{ber}}^E)_i^2 \quad (12)$$

die in Tab. 1 angeführten Parameter w und K . Außerdem sind dort die mittleren Abweichungen $m = [U/(n-1)]^{1/2}$ zwischen gemessenen und berechneten H^E -Werten sowie die prozentualen Abweichungen in der Kurvenmitte und am Kurvenrand wiedergegeben. Die Übereinstimmung mit den 40, im Abstand von 0,025 des Molenbruches aufgenommenen Meßwerten liegt auf der gesamten Kurve innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen, ausgenommen an den Rändern des leicht unsymmetrischen Systems Isopropyläther – Chloroform, dessen Unsymmetrie das Modell mit $z=1$ nicht wiederzugeben vermag. Dagegen liefert das Modell mit $z=4$ eine wesentlich schlechtere Anpassung an die Meßwerte, wobei die ebenfalls zweiparametrischen Modellkurven in der Mitte zu flach und am Rande zu steil verlaufen, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich die intermolekularen Wechselwirkungen nicht gleichmäßig über 4 nächste Nachbarn verteilen, sondern ganz überwiegend auf die Bildung einer C – H...O-Brücke zu einem nächsten Nachbarn beschränken. Der Übergang von $z=1$ zu $z=4$ kann deshalb erst dann zu einer verbesserten Anpassung an die Meßwerte führen, wenn dabei berücksichtigt wird, daß A und B nur über je eine spezifische Koordinationsstelle verfügen, während alle übrigen A – B-Wechselwirkungen unspezifisch sind.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse einer analogen Auswertung der von Beath, O'Neill und Williamson³ gemessenen molaren Zusatzvolumina der gleichen Systeme bei 25°. Allerdings standen hier nur jeweils 10 bis 12 Meßwerte im Bereich $0,12 \leq N_{\text{CHCl}_3} \leq 0,88$ zur Verfügung, die erheblich stärker streuen als die durch ein kontinuierliches Meßverfahren gewonnenen H^E -Werte. Dies drückt sich in einer größeren Unsicherheit der berechneten Gleichgewichtskonstan-

Abb. 1. Mischungswärmen von Systemen aus aliphatischen Äthern mit Tetrachlorkohlenstoff bei 25° (Et = Äthyl, $n\text{Pr}$ = $n\text{-Propyl}$, $n\text{Bu}$ = $n\text{-Butyl}$, $i\text{Pr}$ = Isopropyl).Tab. 2. Molare Zusatzvolumina von Systemen aus aliphatischen Äthern mit Chloroform bei 25° nach Beath, O'Neill und Williamson³. Auswertung mittels des Gleichgewichtsmodells $z=1$ [Gleichung (10)].

CHCl_3 mit	$-V_{\text{max}}^E$ ml/Mol	$N_{\text{CHCl}_3}^{\text{max}}$	$-\Delta V_{AB}$ ml/Mol	K	$U \cdot 10^4$ (ml/Mol) ²	m ml/Mol	Abweichung (%) Mitte	Abweichung (%) Rand
Et_2O	1,34	0,49	2,47	1,18	348	0,045	0,5	6,5
$n\text{Pr}_2\text{O}$	0,87	0,50	1,47	1,44	49	0,021	0,5	7,5
$n\text{Bu}_2\text{O}$	0,59	0,49	0,94	1,76	17	0,013	0,4	7,5
$i\text{Pr}_2\text{O}$	1,69	0,47	2,81	1,48	289	0,049	0,6	8,5

Tab. 3. Mischungswärmen von Systemen aus aliphatischen Äthern und Tetrachlorkohlenstoff bei 25° nach 5. Auswertung mittels des Gleichgewichtsmodells $z=1$ [Gleichung (10)].

CCl_4 mit	$-H_{\text{max}}^E$ cal/Mol	$N_{\text{CCl}_4}^{\text{max}}$	$-w$ cal/Mol	K	$U(K, w)$ (cal/Mol) ²	m cal/Mol	Abweichung in % Mitte	Abweichung in % Rand
Et_2O	117,53	0,493	223,9	1,109	65,8	1,32	0,5	4,5
$n\text{Pr}_2\text{O}$	64,84	0,513	121,7	1,144	25,5	0,77	0,5	3,0
$n\text{Bu}_2\text{O}$	53,97	0,515	100,1	1,173	24,3	0,80	0,5	2,8
$i\text{Pr}_2\text{O}$	39,07	0,488	69,2	1,277	47,2	1,11	1,0	(10)

ten aus. Während die Modellkurven in der Mitte innerhalb der Fehlergrenzen mit den Meßwerten übereinstimmen, ergeben sich an den Rändern größere Abweichungen, die hauptsächlich durch eine geringe Unsymmetrie der Meßkurven bedingt sind.

Interessant ist ein Vergleich der Äther-Chloroform-Systeme mit den entsprechenden Äther-Tetrachlorkohlenstoff-Systemen. Wie aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Funktionen $H_{\text{exp}}^E = f(N_{\text{CCl}_4})$ bei 25° hervorgeht, sind auch hier die Abweichungen von der Symmetrie hinreichend klein, um die Anwendung symmetrischer Gleichgewichtsmodelle zu erlauben. Die Messungen wurden mit der in 4 beschriebenen quasi-isothermen Wärmeflußmethode durch kontinuierliche Vermischung bei konstantem Gesamtvolume bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 durchgeführt. Tabelle 3 enthält die dem Minimum der Fehlerquadratsumme (12) entsprechenden Parameterwerte w und K sowie die mittlere Abweichung m und die prozentuale Abweichung zwischen gemessenen und berechneten H^E -Werten. Die Abweichun-

gen im mittleren Kurvenbereich entsprechen der Unsicherheit der Meßwerte; die Abweichungen am Rande röhren hauptsächlich von der geringen Unsymmetrie der experimentellen Kurven her, die beim System Diisopropyläther-Tetrachlorkohlenstoff am größten ist. Wendet man auf dieselben Messungen das Gleichgewichtsmodell mit $z = 4$ an, so ergeben sich Fehlerquadratsummen und mittlere Abweichungen, die sich von denen in Tab. 2 nur unwesentlich unterscheiden. Die geringe Spezifität der beiden Modelle hat ihre Ursache wahrscheinlich darin, daß sich in den Äther-Tetrachlorkohlenstoff-Systemen die Wechselwirkung zwischen dem Äther-Dipol und der C-Cl-Bindung weder auf einen Nachbarn beschränkt, noch bei vier nächsten Nachbarn gleichwertig ist. Die Erhöhung der Koordinationszahl wird deshalb auch hier erst dann zu einer Verbesserung der Anpassung an die Meßwerte führen, wenn eine Unterscheidung zwischen verschiedenartigen Koordinationsstellen der Äthermoleküle getroffen wird.

II. Auswertung von Gleichgewichten Flüssigkeit-Dampf (Dampfdruckdiagramme, Siedediagramme, Azeotropie)

a) **Dampfdruckdiagramme:** Statische Meßmethoden liefern den Gesamtdampfdruck P einer binären Mischung als Funktion der Molenbrüche N_A^{fl} und N_B^{fl} bei $T = \text{const}$. Hierfür gilt bei idealem Verhalten der Dampfphase

$$P = p_A + p_B = p_A^r N_A^{\text{fl}} f_A + p_B^r N_B^{\text{fl}} f_B, \quad (13)$$

wobei p_A^r und p_B^r die Dampfdrücke der reinen Komponenten bei der Versuchstemperatur T und f_A und f_B die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Mischung sind.

Im Falle $z = 1$ ergeben sich nach 1, Gl. (18) und (19), folgende Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln f_A = -\ln K [K(K-s)/2(K^2-1) + (K/s)(1-N_A^0)(1-2N_A^0) + (1-N_A^0)^2], \quad (14)$$

$$\ln f_B = -\ln K [K(K-s)/2(K^2-1) - (K/s)N_A^0(1-2N_A^0) + (N_A^0)^2] \quad (15)$$

mit

$$s = [K^2 - 4N_A^0(1-N_A^0)(K^2-1)]^{1/2}. \quad (16)$$

Zur Berechnung des einzigen Parameters K bildet man aus den Meßwerten P_{exp} und den mittels Gl. (13) bis (16) errechneten Werten P_{ber} die Fehlerquadratsumme

$$U(K) = (P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}})_i^2 \quad (17)$$

und variiert den zunächst eingesetzten Anfangswert von K solange, bis $U(K)$ ein Minimum erreicht.

Benutzt man eine dynamische Gleichgewichtsapparatur, so erhält man als Meßdaten die Molenbrüche N_A^d , N_B^d und N_A^{fl} , N_B^{fl} der beiden koexistenten Phasen, aus denen sich der Trennfaktor α gemäß

$$\alpha = N_A^d (1 - N_A^{fl}) / N_A^{fl} (1 - N_A^d) = p_A^r f_A / p_B^r f_B \quad (18)$$

berechnen lässt. Man bildet aus den Meßgrößen den Ausdruck

$$\sigma \equiv \ln(\alpha \cdot p_B^r / p_A^r) = \ln(f_A / f_B), \quad (19)$$

für den im Falle $z=1$ aus Gl. (14) und (15) folgt

$$\sigma = -(K/s + 1) (1 - 2 N_A^0) \ln K. \quad (20)$$

Auch hier findet man den Bestwert von K durch Minimumsuche der Fehlerquadratsumme

$$U(K) = \sum_{i=1}^n (\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{ber}})_i^2. \quad (21)$$

Im Falle $z=1$ lässt sich die partielle Ableitung $(\partial U / \partial K)_{N_A^0}$ explizit angeben und die Minimumsuche von Gl. (22) auf eine Nullstellensuche der Gleichung

$$\sum_i (1 - 2 N_A^0)_i [\sigma_{\text{exp}} + (K/s + 1) (1 - 2 N_A^0) \ln K]_i [s^2 + s^3/K + 4 N_A^0 (1 - N_A^0) \ln K]_i = 0 \quad (22)$$

zurückführen. Im allgemeinen genügt es nicht, ideales Verhalten der Dampfphase anzunehmen, so daß die in Gl. (19) einzusetzenden experimentellen Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der „Realgaskorrektur“⁶:

$$\ln f_A = \ln(P N_A^d / p_A^r N_A^{fl}) + [(P - p_A^r) (B_{AA} - V_A^{fl}) + P \delta (N_B^d)^2] / R T \quad (23)$$

$$\ln f_B = \ln(P N_B^d / p_B^r N_B^{fl}) + [(P - p_B^r) (B_{BB} - V_B^{fl}) + P \delta (N_A^d)^2] / R T \quad (24)$$

berechnet werden müssen, wobei V_A^{fl} und V_B^{fl} die Molvolumina der flüssigen Komponenten, B_{AA} und B_{BB} die zweiten Virialkoeffizienten der dampfförmigen Komponenten sind und δ als Abkürzung für die Größe

$$\delta \equiv 2 B_{AB} - B_{AA} - B_{BB} \quad (25)$$

steht; B_{AB} ist der 2. Virialkoeffizient der binären Dampfmischung.

b) Siedediagramme: In diesem Fall erfolgen die Gleichgewichtsmessungen bei konstantem Druck und variabler Temperatur, so daß die Temperaturabhängigkeiten von p_A^r , p_B^r und K berücksichtigt werden müssen. Die Funktion $K(T)$ wird durch Integration von Gl. (4) erhalten, wobei man w als konstant ansetzen kann, solange die Meßgenauigkeit keine höhere Näherung rechtfertigt. Wählt man z. B. die Siedetemperatur T_A der Komponente A und $K_A = K(T_A)$ als Anfangswerte für die Integration, so ergibt sich der Ausdruck

$$K(T) = K_A \exp\{(w/R)(T - T_A)/T T_A\}, \quad (26)$$

der an Stelle von K in die Gln. (14) bis (22) einzusetzen ist. Da die Fehlerquadratsumme nunmehr eine Funktion von K_A und w ist, wird eine zweidimensionale Minimumsuche erforderlich. Statt dessen kann man auch aus H^E -Messungen nach Gl. (10)

ermittelte w -Werte in Gl. (25) einsetzen. Dies ist insofern vorteilhaft, als aus H^E -Daten errechnete w -Werte sicherer sind als K -Werte und umgekehrt aus Siedediagrammen errechnete K -Werte sicherer als die daraus erhaltenen w -Werte sind.

Ein besonders geeignetes Anwendungsbeispiel für das Gleichgewichtsmodell $z=1$ ist das fast völlig symmetrische System Chloroform – Tetrachlorkohlenstoff, dessen Mischungswärmen von Cheesman und Whitacker⁷ bei 25° und dessen Dampfdruckdiagramme von McGlashan, Prue und Sainsbury⁸ bei 25° , 40° und 50° sorgfältig bestimmt worden sind. Dieses System ist auch von Guggenheim⁹ zur Prüfung seiner statistischen Gittertheorie symmetrischer Mischungen herangezogen worden. Wir haben die in l. c.⁸ von den Autoren unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur ermittelten G^E -Werte zusammen mit den nach Gl. (5) berechneten Werten in

den Ausdruck für die Fehlerquadratsumme

$$U(K) = \sum_{i=1}^n (G_{\text{exp}}^E - G_{\text{ber}}^E)_i^2 \quad (27)$$

eingesetzt und die K -Werte bestimmt, die $U(K)$ zu einem Minimum machen. Zum Vergleich wurden außerdem die nach dem Porterschen Ansatz

$$G^E = 4g N_A^0 (1 - N_A^0) \quad (28)$$

berechneten G^E -Werte in Gl. (27) eingesetzt und $U(g)$ bezüglich g minimiert. Die errechneten Parameterwerte K bzw. g sind zusammen mit den Fehlerquadratsummen U und den mittleren Abweichungen $m = [U/(n-1)]^{1/2}$ zwischen Meßwerten und berechneten Werten in Tab. 4 wiedergegeben.

Beide theoretischen Ansätze für G^E sind einparametrisch und symmetrisch. Die Anpassung an die Meßwerte ist, wie aus U und m hervorgeht, in beiden Fällen etwa gleichgut. Der Ansatz für H^E nach dem Gleichgewichtsmodell $z=1$, mit dessen Hilfe die Meßwerte⁷ unter Verwendung der Gln. (10) und (12) ausgewertet wurden, ist zweiparametrisch und liefert eine kleinere Fehlerquadratsumme als der einparametrische Portersche Ansatz

$$H^E = 4h N_A^0 (1 - N_A^0). \quad (29)$$

Die aus den H^E -Messungen errechnete Gleichgewichtskonstante fällt mit $K = 0,8227$ gegenüber dem aus den G^E -Messungen bei 25° errechneten Wert $K = 0,9161$ zu niedrig aus. Verwendet man letzteren K -Wert zur Auswertung der H^E -Messungen, so liegt der errechnete Bestwert von w (zweite Zeile des unteren Teils von Tab. 4) nur etwa 5% tiefer als der durch zweiparametrische Minimumsuche erhaltene Wert $w = 509,9$ J/Mol. Auch U wird hierdurch nur unwesentlich vergrößert. Berechnet man w aus der

Temperaturabhängigkeit von K (oberer Teil von Tab. 4), so ergibt sich mit $w = 553,8$ J/Mol ein um 8,6% höheres Ergebnis als bei der Auswertung der H^E -Messungen. Angesichts der relativ geringen Empfindlichkeit der Fehlerquadratsumme $U(K, w)$ gegenüber Variationen von K dürften diese Diskrepanzen zwischen der Auswertung der G^E - und der H^E -Messungen im Rahmen der Meßunsicherheit liegen. Benutzt man nicht die in l. c.⁸ angegebene Formel für G^E bzw. H^E , sondern berechnet den Parameter h aus der Temperaturabhängigkeit von g nach Tab. 4, so findet man mit $h = 264,2$ J/Mol auch beim Porterschen Ansatz einen gegenüber der direkten Auswertung der H^E -Messungen um 13,6% zu hohen Wert.

Tab. 5. System Diäthyläther-Chloroform. Auswertung des Siedediagramms nach Kohoutek¹⁰ mit Hilfe des Gleichgewichtsmodells $z=1$.

Kp. °C	P Torr	$N_{\text{Et}_2\text{O}}^{\text{fl}}$	$N_{\text{Et}_2\text{O}}^{\text{d}}$	$-G_{\text{exp}}^E$ cal/Mol	$K(T)$
60,3	742,8	0,0566	0,0636	17,87	1,284
60,3	741,8	0,0688	0,0783	25,85	1,350
59,2	741,7	0,1853	0,2325	73,69	1,422
57,6	747,4	0,3046	0,4133	116,16	1,474
56,7	739,0	0,3279	0,4470	120,84	1,473
54,9	743,9	0,4020	0,5605	135,60	1,486
48,9	743,3	0,5723	0,7798	144,93	1,523
39,0	734,5	0,8147	0,9506	87,11	1,554
38,6	739,5	0,8309	0,9568	79,92	1,549
37,3	741,9	0,8740	0,9719	63,30	1,567

Als Beispiel für die Auswertung des Siedediagramms eines symmetrischen Systems eignen sich die Messungen von Kohoutek¹⁰ am System Diäthyläther – Chloroform bei ca. 740 Torr. Wir haben hieraus unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur nach Gln. (23) und (24) die molaren freien Zu-

Tab. 4. System $\text{CHCl}_3-\text{CCl}_4$. Vergleichende Auswertung von G^E -Messungen⁸ und H^E -Messungen⁷ mittels des Gleichgewichtsmodells $z=1$ und des Porterschen Ansatzes.

°C	Experiment G_{max}^E J/Mol	K	Gleichgewichtsmodell $z=1$			Porterscher Ansatz		
			w J/Mol	$U(K)$ (J/Mol) ²	m J/Mol	g J/Mol	$U(g)$ (J/Mol) ²	m J/Mol
25	107,0	0,9161		88,2	1,77	106,5	81,8	1,71
40	102,5	0,9227	553,8	116,0	2,14	102,5	137,6	2,27
55	91,0	0,9351		54,7	1,65	90,5	57,8	1,68
°C	H_{max}^E J/Mol	K	w J/Mol	$U(K, w)$ (J/Mol) ²	m J/Mol	h J/Mol	$U(h)$ (J/Mol) ²	m J/Mol
25	231,0	0,8227	509,9	196,0	3,62	232,5	263,3	4,17
		0,9161	483,0	210,9	3,75			

satzenthalpien berechnet und für jeden Meßwert diejenige Größe $K(T)$ ermittelt, die bei Einsetzen in Gl. (5) einen mit dem Experiment möglichst gut übereinstimmenden G^E -Wert liefert. Zur Berechnung der Realgaskorrektur wurden aus Literaturdaten^{11, 12} folgende Formeln für die Temperaturabhängigkeit der zweiten Virialkoeffizienten hergeleitet:

CHCl_3 :

$$B(T) = 228,4 - 1,257 \cdot 10^8 / T^2 \quad [\text{cm}^3/\text{Mol}],$$

Et_2O :

$$B(T) = 379,4 - 1,384 \cdot 10^8 / T^2 \quad [\text{cm}^3/\text{Mol}],$$

$\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$:

$$B(T) = 1885 - 3,623 \cdot 10^8 / T^2 \quad [\text{cm}^3/\text{Mol}].$$

Die Dampfdrucke der reinen Komponenten wurden mittels der Gleichung von Antoine

$$\log p \quad [\text{Torr}] = A - B / (\Theta + C)$$

(Θ = Celsius-Temperatur) unter Benützung der Konstanten¹³

$$\text{CHCl}_3: \quad A = 6,90328; \quad B = 1163,03; \quad C = 227,4,$$

$$\text{Et}_2\text{O}: \quad A = 6,98472; \quad B = 1090,64; \quad C = 231,2$$

berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit von K findet man nach Gl. (4) für den Wechselwirkungsparameter den Wert $w = -1121 \text{ cal/Mol}$, in recht guter Übereinstimmung mit dem in Tab. 1 aus den Mischungswärmen errechneten Resultat. Allerdings liefert die Extrapolation auf 25° mit $K_{25^\circ} = 1,706$ ein merklich höheres Resultat als in Tab. 1 angegeben ist.

c) *Azeotropie*: Ein azeotroper Punkt tritt auf, wenn der Trennfaktor a nach Gl. (18) den Wert 1 annimmt. Nach Gl. (19) führt dies auf die Bedingung

$$\ln(p_B^r/p_A^r) = \ln(f_A/f_B)_{\text{az}}, \quad (T = T_{\text{az}}). \quad (30)$$

Das Gleichgewichtsmodell $z = 1$ liefert hierzu den einfachen Ausdruck Gl. (20), der eine Berechnung von K aus den Daten $(N_A^0)_{\text{az}}$, $p_A^r(T_{\text{az}})$ und $p_B^r(T_{\text{az}})$ des azeotropen Punktes erlaubt. Andererseits erhält man durch Einsetzen von Gl. (20) in Gl. (30) eine Bedingungsgleichung für den Molenbruch N_A^0 am azeotropen Punkt. Im Falle $z = 1$ gilt für jedes $K > 0$

$$-2 \leq (K/s + 1)(1 - 2N_A^0) \leq +2, \quad (31)$$

wobei die untere Grenze bei $N_A^0 = 1$ die obere bei $N_A^0 = 0$ erreicht wird und bei $N_A^0 = 0,5$ ein Vor-

zeichenwechsel eintritt. Bei gegebenem $\ln(p_B^r/p_A^r)$ lässt sich also Gl. (30) mit einem zwischen 0 und 1 gelegenen N_A^0 nur dann erfüllen, wenn (falls $p_B^r > p_A^r$)

$$K_{\text{kr}} < K < (p_A^r/p_B^r)^{1/2} \quad (\text{Azeotrop mit Dampfdruckmaximum}),$$

$$K > (p_B^r/p_A^r)^{1/2} \quad (\text{Azeotrop mit Dampfdruckminimum})$$

ist, während in dem Intervall

$$(p_A^r/p_B^r)^{1/2} \leq K \leq (p_B^r/p_A^r)^{1/2} \quad (33)$$

kein Azeotrop auftritt.

Für den Fall $z = 4$ ergibt sich nach¹, Gl. (55) und (56), die Bedingung

$$\ln(p_B^r/p_A^r) = -2 \ln K [0,2 dN^*/dN_A^0 + 1 - 2N_A^0]_{\text{az}}, \quad (34)$$

wobei N^* als Abkürzung für die Summe aus den Molenbrüchen der gemischten Komplexe

$$N^* = N_{A_1B} + 1,5 N_{A_3B_2} + 1,5 N_{A_2B_3} + N_{AB_4}$$

steht. Da auch hier wieder für jedes $K > 0$

$$\begin{aligned} -2 &\leq (0,2 dN^*/dN_A^0 \\ &\quad + 1 - 2N_A^0) \leq +2 \quad (1 \geq N_A^0 \geq 0) \end{aligned} \quad (35)$$

gilt, lässt sich Gl. (34) nur dann erfüllen, wenn (falls $p_B^r > p_A^r$)

$$\begin{aligned} K_{\text{kr}} &< K < (p_A^r/p_B^r)^{1/4} \quad (\text{Azeotrop mit Dampfdruckmaximum}), \\ K &> (p_B^r/p_A^r)^{1/4} \quad (\text{Azeotrop mit Dampfdruckminimum}) \end{aligned} \quad (36)$$

ist, während im Intervall

$$(p_A^r/p_B^r)^{1/4} \leq K \leq (p_B^r/p_A^r)^{1/4} \quad (37)$$

kein Azeotrop auftritt. Ist $p_A^r = p_B^r$, so haben die symmetrischen Systeme für alle $K > K_{\text{kr}}$ einen azeotropen Punkt bei $N_A^0 = 0,5$, wie für den Fall $z = 1$ aus Gl. (20) sofort zu erkennen ist. Ist außerdem $K = 1$, so wird die Bedingung für die Azeotropie für alle N_A^0 erfüllt, d. h. es handelt sich um eine ideale Mischung mit molenbruchunabhängigem Gesamtdampfdruck.

Abbildung 2 enthält eine Schar von Modellkurven für den Gesamtdampfdruck P einer binären Mischung als Funktion des Molenbruchs in der flüssigen Phase, die mittels Gl. (13) bis (15) für den Fall $z = 1$ unter Annahme von idealem Verhalten in der Dampfphase berechnet worden sind. Dabei wurde $p_A^r = 163 \text{ Torr}$ und $p_B^r = 443 \text{ Torr}$ gesetzt, entsprechend den von Schmidt¹⁴ für Chloroform und Diäthyläther bei 20°C gemessenen Werten. Nach Gl. (33) liegt der azeotropiefreie Bereich im

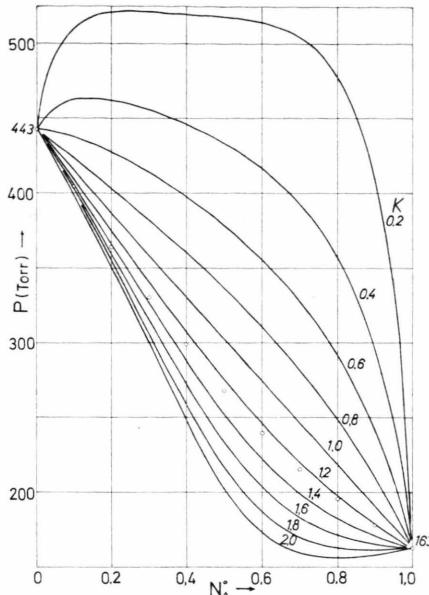


Abb. 2. Modellkurven für den Gesamtdampfdruck einer binären Mischung, Fall $z=1$, nach Gl. (13) bis (16). ○ Meßwerte für das System Diäthyläther-Chloroform bei 20° nach Schmidt¹⁴.

Intervall $0,607 \leq K \leq 1,649$, während die eingebrachten Meßwerte nach¹⁴ einem K von 1,27 entsprechen¹⁵. In Übereinstimmung damit weist dieses System keinen azeotropen Punkt auf. Die Kurvenschar in Abb. 2 lässt erkennen, daß für $K > 1,65$ ein Dampfdruckminimum, für $K < 0,607$ ein Dampfdruckmaximum auftritt, während für $K < 0,1849$ Entmischung stattfindet, was sich in einem horizontalen Verlauf der Dampfdruckkurve äußert.

Nach Messungen von Ewell und Welch¹⁶ weist das Siedediagramm des Systems Diisopropyläther – Chloroform bei $70,48^\circ\text{C}$ und $N_{\text{CHCl}_3} = 0,3242$ ein Azeotrop mit Siedepunktsmaximum auf. Da die Dampfdrücke der Komponenten bei dieser Temperatur $p_{\text{CHCl}_3}^r = 997,5$ Torr und $p_{\text{iPr}_2\text{O}}^r = 816,2$ Torr (berechnet mittels der in¹³ angegebenen Konstanten der Antoine-Gleichung) betragen, ist nach Gl. (33) das Intervall $0,905 \leq K \leq 1,105$ azeotropiefrei, während man durch Einsetzen der Daten des azeotropen Punktes in Gl. (30) $K = 1,29$ errechnet, in Übereinstimmung mit dem beobachteten Siedepunktsmaximum.

III. Überlagerung eines einfach-eutektischen Schmelzdiagramms mit einer Mischungslücke

Ausgangspunkt für die Berechnung von Schmelzdiagrammen ist die Bedingung der Gleichheit der

chemischen Potentiale der Komponenten der Mischung in flüssiger und in fester Phase. Nimmt man infinitesimale Zustandsänderungen (von T, P, N_A) bei währendem Gleichgewicht an, so ergeben sich daraus die Bedingungen

$$d\mu_A^s = d\mu_A^{\text{fl}}; \quad d\mu_B^s = d\mu_B^{\text{fl}}. \quad (38)$$

Handelt es sich um ein einfache-eutektisches System, so sind die festen Phasen reine Phasen, d. h. es gilt

$$\mu_A^s = \mu_A^{s,r}(T, P); \quad \mu_B^s = \mu_B^{s,r}(T, P), \quad (39)$$

während die Schmelze eine Mischphase ist:

$$\begin{aligned} \mu_A^{\text{fl}} &= \mu_A^{s,r}(P, T) + R T \ln a_A^{\text{fl}}; \\ \mu_B^{\text{fl}} &= \mu_B^{s,r}(T, P) + R T \ln a_B^{\text{fl}}. \end{aligned} \quad (40)$$

Dabei sind $\mu^{s,r}$ und $\mu^{\text{fl},r}$ die chemischen Potentiale der reinen Komponenten im festen bzw. flüssigen Zustand. Für eine Änderung von T bei konstantem P ergibt sich durch Einsetzen von (39) und (40) in (38) :

$$\begin{aligned} \{ (1/R) [\partial(\mu_A^{s,r} - \mu_A^{\text{fl},r})/\partial T]_P - \ln a_A^{\text{fl}} \} d \ln T \\ = d \ln a_A^{\text{fl}}, \end{aligned} \quad (41)$$

woraus unter Benützung bekannter thermodynamischer Beziehungen

$$[\Delta H_A^{\text{schm}}/R T_A^{\text{schm}} - \ln a_A^{\text{fl}}] d \ln T = d \ln a_A^{\text{fl}} \quad (42)$$

resultiert (T_A^{schm} = Schmelztemperatur, ΔH_A^{schm} = Schmelzenthalpie von A). Integriert man unter Berücksichtigung, daß für T_A^{schm} die Aktivität $a_A^{\text{fl}} = 1$ ist, so ergibt sich für den Verlauf $T = f(a_A^{\text{fl}})$ des A-reichen Astes des Schmelzdiagramms:

$$T = T_A^{\text{schm}} / [1 - (R T_A^{\text{schm}} / \Delta H_A^{\text{schm}}) \ln a_A^{\text{fl}}] \quad (43)$$

und entsprechend für $T = f(a_B^{\text{fl}})$ auf dem B-reichen Ast:

$$T = T_B^{\text{schm}} / [1 - (R T_B^{\text{schm}} / \Delta H_B^{\text{schm}}) \ln a_B^{\text{fl}}]. \quad (44)$$

Gleichungen (43) und (44) erlauben eine Berechnung der Aktivitäten a_A^{fl} und a_B^{fl} aus den experimentellen Daten des Schmelzdiagramms. Nach dem Gleichgewichtsmodell sind diese Aktivitäten Funktionen der Gleichgewichtskonstanten K . Unterschreitet diese den kritischen Wert K_{kr} (= 0,1849 im Falle $z = 1$; vgl. 1, Gl. (21)], so tritt in der Schmelze Entmischung auf. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen zwei koexistenten flüssigen Phasen lautet

$$\mu_A' = \mu_A''; \quad \mu_B' = \mu_B'' \quad (p, T = \text{const}),$$

woraus sich bei Identität der reinen Phasen (ideale Mischungen)

$$a_A' = a_A''; \quad a_B' = a_B'' \quad (p, T = \text{const}) \quad (45)$$

ergibt. Der Molenbruch N_A^0 , bei dem die Bedingung (45) erfüllt ist, errechnet sich aus dem Schnittpunkt der Funktionen $\ln a_A = f(N_A^0)$ und $\ln a_B = f(N_A^0)$. Nach Gl. (14) und (15) führt dies im Falle $z=1$ auf die Beziehung

$$(K/s + 1) \ln K = \ln[N_A^0/(1 - N_A^0)]/(1 - 2N_A^0) \quad (N_A^0 \neq 0,5). \quad (46)$$

Für alle $K < 0,1849$ hat Gl. (46) zwei symmetrisch zu $N_A^0 = 0,5$ gelegene Lösungen, die mit sinkendem K immer näher an die Grenzen $N_A^0 = 0$ und $N_A^0 = 1$ heranrücken. Bei $P = \text{const}$ ist diese Abnahme von K eine Folge der Temperaturabhängigkeit nach Gl. (26). Für eine graphische Darstellung der Überlagerung eines eutektischen Schmelzdiagramms nach Gl. (43) und (44) mit der durch Gl. (46) gegebenen Entmischungskurve ist es notwendig, den Kurvenparameter K in (46) durch die Temperatur auszudrücken. Als Bezugstemperatur wählen wir dabei die kritische Entmischungstemperatur T_{kr} der Schmelze und als Ordinatenmaßstab in Abb. 3 die

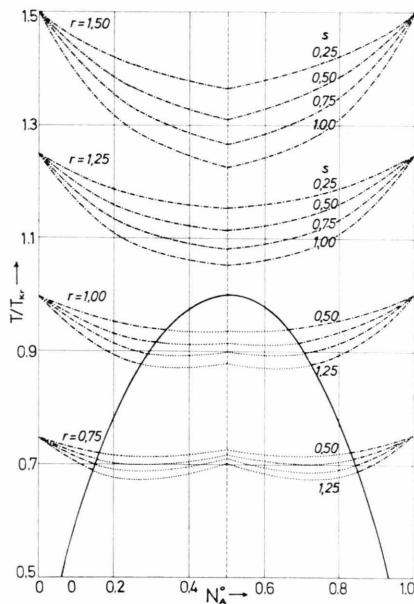


Abb. 3. Modellkurven für die Überlagerung eines symmetrischen eutektischen Schmelzdiagramms mit einer Mischungslücke in der Schmelze. Erläuterungen siehe Text.

reduzierte Temperatur T/T_{kr} . Die eingezzeichnete Entmischungskurve wurde für den Fall $w = R T_{\text{kr}}$ berechnet, so daß nach Gl. (26)

$$K(T) = K_{\text{kr}} \cdot e \cdot e^{-T_{\text{kr}}/T} \quad (47)$$

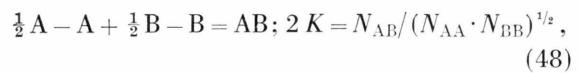
in Gl. (46) einzusetzen ist. Bei der in Abb. 3 gleichzeitig eingetragenen Schar von Schmelzkurven wurde

außerdem $T_A^{\text{schm}} = T_B^{\text{schm}} = T^{\text{schm}} = r \cdot T_{\text{kr}}$ und $R T^{\text{schm}} = s \cdot \Delta H^{\text{schm}}$ gesetzt ($r = 0,75; 1,00; 1,25$ und $1,50; s = 1,25; 1,00; 0,75; 0,50$ und $0,25$). Liegen die Schmelztemperaturen unterhalb T_{kr} ($r \leq 1$), so überlagert sich dem eutektischen Schmelzdiagramm eine mit sinkendem r und wachsendem s immer breiter werdende Mischungslücke. Das Modell erlaubt es somit grundsätzlich, aus der Kenntnis von K und w die kritische Entmischungstemperatur zu berechnen und Voraussagen über eine etwaige Überlagerung von Schmelzdiagramm mit Mischungslücke zu machen. Systeme, in denen ein solches Verhalten beobachtet wird, weisen allerdings kompliziertere intermolekulare Wechselwirkungen auf als dieses einfachste Modell, das nur die prinzipiellen Zusammenhänge veranschaulichen soll.

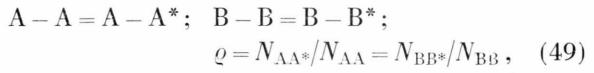
IV. Flüssig-flüssig-Entmischung mit zwei getrennten Entmischungsgebieten

Wie bereits in ¹ gezeigt worden ist, kann man mit Hilfe von Modellen mit zwei konkurrierenden Gleichgewichten das Auftreten geschlossener Mischungslücken beschreiben. Dabei war angenommen worden, daß die „gemischten“ Komplexe in zwei verschiedenen Formen existieren können, zwischen denen eine Gleichgewichtsbeziehung besteht.

Als Gegenstück hierzu sollen nunmehr Modelle betrachtet werden, bei denen in den reinen Komponenten ein Gleichgewicht zwischen einer (durch * gekennzeichneten) assoziierten und einer nichtassoziierten Form besteht, wobei nur die nicht-assoziierte Form zur Bildung gemischter A – B-Komplexe befähigt sei. Der Übersichtlichkeit halber führen wir die Rechnung zunächst wieder für den Fall $z=1$ durch. Außer dem Bildungsgleichgewicht der gemischten Komplexe AB,



existieren also die Assoziationsgleichgewichte



deren Assoziationskonstanten ϱ zur Erhaltung der Symmetrie gleichgesetzt werden (unsymmetrische Systeme mit einseitiger Eigenassoziation werden in einer späteren Mitteilung behandelt). Unter Benutzung der stöchiometrischen Beziehungen

$$N_A^0 = N_{AA}(1 + \varrho) + \frac{1}{2} N_{AB}; \quad (50)$$

$$N_B^0 = N_{BB}(1 + \varrho) + \frac{1}{2} N_{AB}$$

erhält man aus (48) den Ausdruck

$$N_{AB} = (K - s) \cdot K / [K^2 - (1 + \varrho)^2] \quad (51)$$

mit

$$s \equiv [K^2 - 4 N_A^0 (1 - N_A^0) (K^2 - (1 + \varrho)^2)]^{1/2}. \quad (52)$$

Die erste und zweite Ableitung von N_{AB} nach dem Molenbruch lauten

$$\begin{aligned} dN_{AB}/dN_A^0 &= (2 K/s) (1 - 2 N_A^0); \\ d^2N_{AB}/dN_A^{02} &= - (4 K/s^3) (1 + \varrho)^2. \end{aligned} \quad (53)$$

Zur Ermittlung von G^E gehen wir von der Gleichgewichtsbedingung bei $p, T = \text{const.}$

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (i = \text{AA}, \text{AA}^*, \text{BB}, \text{BB}^*, \text{AB}), \quad (54)$$

Auf der linken Seite von Gl. (57) steht die freie Enthalpie für die Bildung eines Mols der Komplexe AB aus den als Gleichgewichtsmischung von assoziierter und nicht-assoziierter Form vorliegenden Komponenten. Multipliziert man die rechte Seite von (57) mit der halben Summe aus „chemischem“ und „statistischem“ Molenbruch von AB, so ergibt sich die freie Zusatzenthalpie pro Mol Mischung:

$$G^E = - R T [\ln K - (\varrho \ln \varrho) / (1 + \varrho)] [0,5 N_{AB} + N_A^0 (1 - N_A^0)]. \quad (58)$$

Für den Aktivitätsverlauf der Komponente A erhält man daraus

$$\ln a_A = - [\ln K - (\varrho \ln \varrho) / (1 + \varrho)] [0,5 N_{AB} + 0,5 (1 - N_A^0) dN_{AB}/dN_A^0 + (1 - N_A^0)^2] + \ln N_A^0. \quad (59)$$

Wegen der Symmetrie des Systems erhält man den kritischen Entmischungspunkt aus der Bedingung, daß $d \ln a_A/dN_A^0$ bei $N_A^0 = 0,5$ verschwinden muß:

$$d \ln a_A/dN_A^0 = - [\ln K - (\varrho \ln \varrho) / (1 + \varrho)] [0,5 (1 - N_A^0) \cdot d^2N_{AB}/dN_A^{02} - 2 (1 - N_A^0)] + 1/N_A^0, \quad (60)$$

d. h. die beiden kritischen Konstanten K_{kr} und ϱ_{kr} sind durch die Beziehung

$$[(1 + \varrho_{kr}) \ln K_{kr} - \varrho_{kr} \ln \varrho_{kr}] [K_{kr} + 1 + \varrho_{kr}] + 2 (1 + \varrho_{kr})^2 = 0 \quad (61)$$

miteinander verknüpft. Diese geht für $\varrho \rightarrow 0$ (d. h. bei verschwindender Eigenassoziation der Komponenten) in ¹, Gl. (21), mit der Lösung $K_{kr} = 0,1849$ über. Abb. 4 gibt den Verlauf der Funktion $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$ nach Gl. (61) graphisch wieder. Oberhalb der ausgezogenen Kurve, d. h. bei größeren K-Werten, liegt der homogene, unterhalb der heterogene Bereich. Die Eigenassoziation der Komponenten begünstigt die Entmischung, so daß mit wachsendem ϱ auch der zur Homogenisierung erforderliche K-Wert ansteigt. Da die Funktion $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$ ein Minimum aufweist, gehören zu einem K_{kr} -Wert jeweils zwei ϱ_{kr} -Werte beiderseits des Minimums. Wenn wir annehmen, daß die Assoziation exotherm ist, so hat ϱ einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. die ϱ zuzuordnende Temperatur steigt auf der Abszissenachse von rechts nach links. Bewegt man sich also, ausgehend von einem Kurvenpunkt links vom Minimum, längs einer der gestrichelt eingezeichneten Parallelen zur Abszissenachse, so gelangt man durch Temperaturerhöhung in das heterogene Gebiet, d. h. es handelt sich bei den Kurvenpunkten links vom Minimum um untere kritische Entmischungspunkte, während diejenigen rechts vom Minimum obere kritische Entmischungspunkte sind. Da die untere kritische Entmischungstemperatur höher als die obere liegt, hat man es mit einem System mit zwei getrennten Entmischungsgebieten zu tun, wie es praktisch bei Systemen aus flüssigem Schwefel und Benzol oder anderen Aromaten gefunden wird¹⁷. Abb. 5 gibt eine Schar von Entmischungskurven wieder, die aus der Schnittpunktsbedingung für die Aktivitätskurven,

$$[\ln K - (\varrho \ln \varrho) / (1 + \varrho)] [(K/s) + 1] = [\ln N_A^0 / (1 - N_A^0)] / (1 - 2 N_A^0), \quad (62)$$

berechnet worden sind, wobei ϱ jeweils bei konstantem K_{kr} längs der in Abb. 4 gestrichelt eingezeichneten Parallelen zur Abszissenachse variiert wurde. Der Quellpunkt der Kurvenschar entspricht dem Minimum der

aus, die nach Elimination aller dN_i außer dN_{AB} mittels (49) und (50) in

$$\begin{aligned} [\varrho / (1 + \varrho)] [\mu_{AB} - \frac{1}{2} (\mu_{AA}^r + \mu_{BB}^r)] \\ + (1/\varrho) (\mu_{AB} - \frac{1}{2} \mu_{AA}^r - \frac{1}{2} \mu_{BB}^r) dN_{AB} = 0 \end{aligned} \quad (55)$$

übergeht. Die chemischen Potentiale μ_i werden in die für die reinen Stoffe gültigen Größen μ_i^r und die molenbruchabhängigen Anteile $R T \ln N_i$ zerlegt; unter Benutzung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Delta G_{AB} &\equiv \mu_{AB}^r - \frac{1}{2} (\mu_{AA}^r + \mu_{BB}^r) + R T \ln 2, \\ \Delta G_{AB^*} &\equiv \mu_{AB}^r - \frac{1}{2} (\mu_{AA}^r + \mu_{BB}^r) + R T \ln 2 \end{aligned} \quad (56)$$

erhält man die Beziehung

$$\begin{aligned} [1/(1 + \varrho)] [\Delta G_{AB} + \varrho \Delta G_{AB^*}] = \\ - R T [\ln K - (\varrho \ln \varrho) / (1 + \varrho)]. \end{aligned} \quad (57)$$

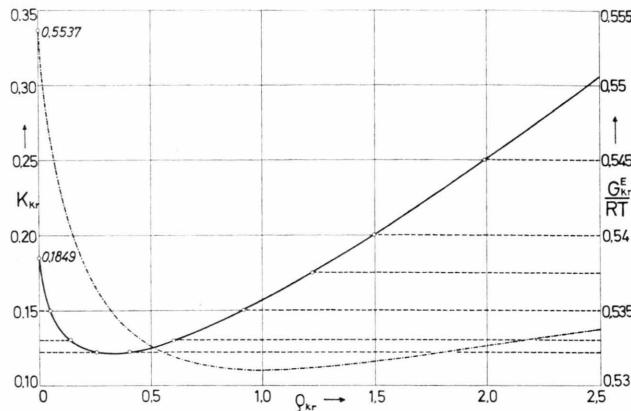
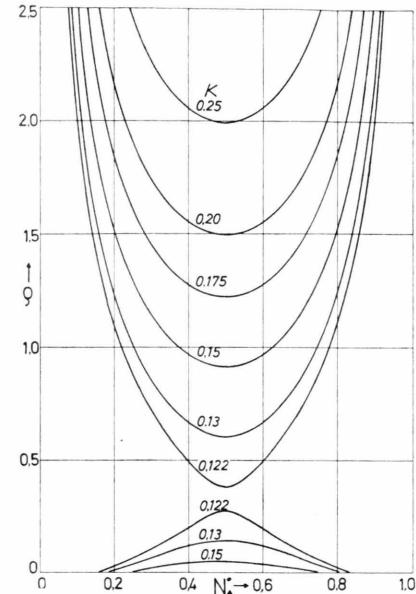


Abb. 4. Fall $z=1$ mit symmetrischer Eigenassoziation beider Komponenten. Funktion $K_{kr}=f(\varrho_{kr})$ (—) und $G_{kr}^E/RT=f(\varrho_{kr})$ (- · - -).

Abb. 5. Fall $z=1$; Auftreten zweier getrennter Entmischungsgebiete. Aus der Schnittpunktsbedingung für die Aktivitätskurven [Gl. (62)] berechnete Entmischungskurven durch Variation von ϱ längs der in Abb. 4 eingezeichneten Parallelens zur Abszissenachse.

→



Funktion $K_{kr}=f(\varrho_{kr})$; auf der Ordinatenachse läuft die ϱ -Skala von unten nach oben, die entsprechende Temperaturskala jedoch von oben nach unten. Das Entmischungsgebiet im unteren Temperaturbereich hat seine Ursache in der zu starken Eigenassoziation der Komponenten; das Entmischungsgebiet im oberen Temperaturbereich röhrt daher, daß der für $\varrho < 1$ negative Beitrag zu G^E mit $\varrho \rightarrow 0$ verschwindet, weil die Molenbrüche N_{AA^*} und N_{BB^*} der Assoziate gegen Null gehen. Besonders deutlich läßt dies der Verlauf der Funktion $G_{kr}^E/RT=f(\varrho_{kr})$,

$$G_{kr}^E/RT = -\frac{1}{2} [\ln K_{kr} - (\varrho_{kr} \ln \varrho_{kr}) / (1 + \varrho_{kr})] [K_{kr}/(K_{kr} + 1 + \varrho_{kr}) + \frac{1}{2}], \quad (63)$$

erkennen, die ebenfalls in Abb. 4 eingetragen ist.

Die analoge Behandlung des Falles $z=4$ vollzieht sich in ähnlicher Weise wie in ¹, Gl. (39) bis (66), so daß hier auf Einzelheiten des Rechenganges verzichtet werden kann. Ebenso wie im Falle $z=1$ gehen wir davon aus, daß in den reinen Komponenten – hier als „Komplexe“ A_5 bzw. B_5 jeweils eines Moleküls mit seinen 4 nächsten Nachbarn formuliert – ein Gleichgewicht zwischen einer assoziierten (*) und einer nicht-assozierten Form vorliegt, wobei aus Symmetriegründen wieder für beide Gleichgewichtskonstanten der selbe Wert ϱ eingesetzt wird:

$$A_5 = A_5^*; \quad B_5 = B_5^*; \quad \varrho = N_{A_5^*}/N_{A_5} = N_{B_5^*}/N_{B_5}. \quad (64)$$

Nur die nicht-assozierte Form soll zur Bildung der gemischten Komplexe A_4B , A_3B_2 , A_2B_3 und AB_4 befähigt sein. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsmolenbrüche dieser gemischten Komplexe vom analytischen Molenbruch N_A^0 der Komponente A und von den bei den Gleichgewichtskonstanten K und ϱ läßt sich nur implizit als „ α -Gleichung“ 5. Grades formulieren:

$$\begin{aligned} \alpha^5(1+\varrho) + \sqrt{2}\alpha^4K^{5/2}(5N_A^0-1)/N_A^0 + 4\alpha^3K^4(5N_A^0-2)/N_A^0 + 4\sqrt{2}\alpha^2K^{9/2}(5N_A^0-3)/N_A^0 \\ + 4\alpha K^4(5N_A^0-4)/N_A^0 - 4\sqrt{2}K^{5/2}(1+\varrho)(1-N_A^0)/N_A^0 = 0, \end{aligned} \quad (65)$$

wobei α dieselbe Bedeutung wie in ¹, Gl. (46), hat. Die Anwendung der Gleichgewichtsbedingung (bei $p, T = \text{const}$)

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (i = A_5, A_5^*, A_4B, A_3B_2, A_2B_3, AB_4, B_5, B_5^*) \quad (66)$$

für die Variationen der N_i bei $N_A^0 = \text{const}$ führt auf die folgenden Ausdrücke für die freien Bildungsenthalpien pro Mol der gemischten Komplexe

$$\begin{aligned}\Delta G_{A_4B} &= \Delta G_{AB_4} = -RT[2\ln K - (\varrho \ln \varrho)/(1+\varrho)], \\ \Delta G_{A_3B_2} &= \Delta G_{A_2B_3} = -RT[3\ln K - (\varrho \ln \varrho)/(1+\varrho)].\end{aligned}\quad (67)$$

Die freie Zusatzenthalpie pro Mol Mischung wird erhalten, indem man den molaren Beitrag eines jeden Komplexes mit der Summe aus seinem „chemischen“ und seinem „statistischen“ Molenbruch multipliziert, addiert und mit 0,2 multipliziert, da 1 Mol Komplexe = 5 Mole Mischung sind:

$$G^E = -2RT\ln K[0,2N^* + N_A^0(1-N_A)] + RT(\varrho \ln \varrho)/(1+\varrho)[0,2N^{**} + N_A^0(1-N_A^0)(1-N_A^0+N_A^{02})], \quad (68)$$

wobei N^* und N^{**} Abkürzungen für die Summen aus den Molenbrüchen

$$N^* = N_{A_4B} + 1,5N_{A_3B_2} + 1,5N_{A_2B_3} + N_{AB_4}, \quad N^{**} = N_{A_4B} + N_{A_3B_2} + N_{A_2B_3} + N_{AB_4}, \quad (69)$$

sind. Daraus folgt für die Aktivität der Komponente A:

$$\ln a_A = -2\ln K[0,2N^* + 0,2(1-N_A^0)dN^*/dN_A^0 + (1-N_A^0)^2] + \ln N_A^0 + (\varrho \ln \varrho)/(1+\varrho)[0,2N^{**} + 0,2(1-N_A^0)dN^{**}/dN_A^0 + (1-N_A^0)(1-3N_A^0+5N_A^{02}-3N_A^{03})]. \quad (70)$$

Am kritischen Entmischungspunkt muß die erste Ableitung von Gl. (70), d. h.

$$\begin{aligned}d\ln a_A/dN_A^0 &= -2\ln K[0,2(1-N_A^0) \cdot d^2N^*/dN_A^{02} - 2(1-N_A^0)] + 1/N_A^0 \\ &+ (\varrho \ln \varrho)/(1+\varrho)[0,2 \cdot (1-N_A^0)d^2N^{**}/dN_A^{02} - 4(1-N_A^0)(1-3N_A^0+3N_A^{02})],\end{aligned}\quad (71)$$

verschwinden. Durch einen ähnlichen Rechengang wie in ¹, Gl. (58) bis (65), gelangt man auf folgende Bedingungsgleichung für die kritische Entmischung bei $N_A^0 = 0,5$:

$$16K_{kr}^2 \{ [(2+9K_{kr})(1+\varrho_{kr}) + 5K_{kr}^3] \ln K_{kr} - \varrho_{kr}(1+3K_{kr}) \ln \varrho_{kr} \} + [5(1+\varrho_{kr}) + 9K_{kr}^2 + 2K_{kr}^3]^2 [1 + \ln K_{kr} - (\varrho_{kr} \ln \varrho_{kr})/4(1+\varrho_{kr})] = 0. \quad (72)$$

Diese geht für $\varrho \rightarrow 0$ in Gl. (66), l. c. ¹ für den analogen Fall ohne Eigenassoziation mit der Lösung $K_{kr} = 0,5225$ über. In Abb. 6 ist der durch Gl. (72) gegebene Verlauf der Funktion $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$ bei

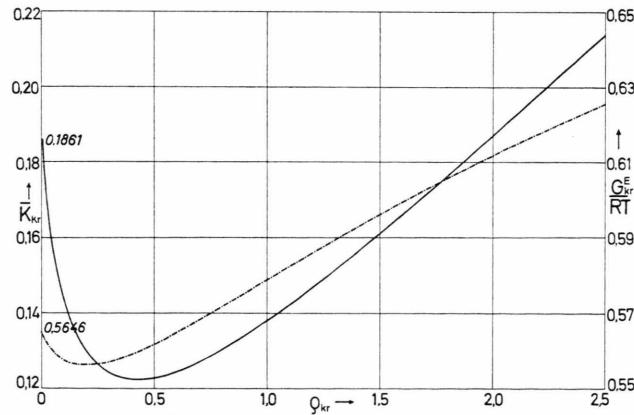


Abb. 6. Fall $z=4$ mit symmetrischer Eigenassoziation beider Komponenten. Funktionen $K_{kr}=f(\varrho_{kr})$ (—) und $G_E^E = f(\varrho_{kr})$ (---). Ordinate ist $\bar{K}_{kr}=1/3 K_{kr}^2 (1+2 K_{kr})$.

$N_A^0 = 0,5$ graphisch dargestellt. Auch hier ergibt sich eine Kurve mit einem Minimum, entsprechend einem zwischen zwei heterogenen Bereichen gelegenen homogenen Gebiet, wobei die Kurvenpunkte links vom Minimum untere, diejenigen rechts vom Minimum obere kritische Entmischungspunkte darstellen. Außerdem

ist der Verlauf der Funktion $G_{\text{kr}}^{\text{E}}/RT = f(\varrho_{\text{kr}})$ nach der Gleichung

$$\begin{aligned} G_{\text{kr}}^{\text{E}}/RT &= -\ln K_{\text{kr}} [2K_{\text{kr}}^2(1+3K_{\text{kr}})/(1+\varrho_{\text{kr}}+5K_{\text{kr}}^2+10K_{\text{kr}}^3) + \frac{1}{2}] \\ &\quad + [(\varrho_{\text{kr}} \ln \varrho_{\text{kr}})/(1+\varrho_{\text{kr}})] [K_{\text{kr}}^2/(1+2K_{\text{kr}})/(1+\varrho_{\text{kr}}+5K_{\text{kr}}^2+10K_{\text{kr}}^3) + \frac{3}{16}] \end{aligned} \quad (73)$$

in Abb. 6 eingetragen. Die Interpretation ist dieselbe wie im Falle $z = 1$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a. M., danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt a. M. gilt unser Dank für die großzügige Gewährung von Rechenzeit.

- ¹ F. Becker, M. Kiefer u. P. Rhensius, Z. Naturforsch. **27a**, 1611 [1972].
- ² F. Becker u. M. Kiefer, Z. Naturforsch. **26a**, 1040 [1971].
- ³ L. A. Beath, S. P. O'Neill u. A. G. Williamson, J. chem. Thermodynamics **1**, 293 [1969].
- ⁴ F. Becker, M. Kiefer u. H. Koukol, Z. physik. Chem. N.F. **80**, 29 [1972].
- ⁵ H. Koukol, Dissertation, Saarbrücken 1970.
- ⁶ Vgl. z. B. J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Verlag Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969, S. 204 ff.
- ⁷ G. H. Cheesman u. A. M. B. Whitacker, Proc. Roy. Soc. London **A 212**, 406 [1952].
- ⁸ M. L. McGlashan, J. E. Prue u. I. E. J. Sainsbury, Trans. Faraday Soc. **50**, 1284 [1954].
- ⁹ E. A. Guggenheim, Applications of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford 1966; Chap. 6, Symmetrical Mixtures.
- ¹⁰ J. Kohoutek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 288 [1960].
- ¹¹ J. H. Dymond u. E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases, Clarendon Press, Oxford 1969.
- ¹² J. H. P. Fox u. J. D. Lambert, Proc. Roy. Soc. London **A 210**, 557 [1951].
- ¹³ J. A. Riddick u. W. B. Bunger, Organic Solvents (Techniques of Chemistry, Vol. II), 3. Aufl., Wiley-Intersci., New York 1970.
- ¹⁴ G. C. Schmidt, Z. physik. Chem. **121**, 221 [1926].
- ¹⁵ Für diesen, offensichtlich zu niedrig ausgefallenen K -Wert, an dem auch die Anbringung der Realgaskorrektur nur wenig ändert, dürften Ungenauigkeiten der Meßdaten verantwortlich sein. Inzwischen haben neue eigene Gleichgewichtsmessungen bei 25° unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur $K=1,73$ ergeben. In Übereinstimmung damit besitzt das System Diäthyläther-Chloroform bei $N\text{CHCl}_3=0,90$ und 195,5 Torr einen azeotropen Punkt.
- ¹⁶ R. H. Ewell u. L. M. Welch, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2475 [1941].
- ¹⁷ Vgl. A. W. Francis, Critical Solution Temperatures, American Chemical Society, Washington D.C. 1961, S. 209.