

Halbwertsbreite von $6,0 \text{ m}\mu$ bzw. einer Zehntelwertsbreite von $3,6 \text{ m}\mu = 18 \text{ m}\mu$, so ist $p = 1$. Unsere Anordnung besitzt dann nach Abb. 5 (Kurve $p = 1$) eine effektive Halbwertsbreite von $q \cdot H = 1,45 \cdot 6,0 \text{ m}\mu = 8,7 \text{ m}\mu$ und eine effektive Zehntelwertsbreite von $3,45 \cdot 6,0 \text{ m}\mu = 20,7 \text{ m}\mu$, d. h. die Zehntelwertsbreite ist nur um rd. $3 \text{ m}\mu$ gegen den Wert bei senkrechter Incidenz vergrößert.

Würden wir ein Filter 6. Ordnung mit einer Halbwertsbreite von $3,15 \text{ m}\mu$ besitzen, so wäre $p = 2$. Aus Bild 5 folgte also eine effektive Halbwertsbreite von $2,25 \cdot 3,15 \text{ m}\mu = 7,1 \text{ m}\mu$ und eine eff. Zehntelwertsbreite von $4,5 \cdot 3,15 \text{ m}\mu = 14,2 \text{ m}\mu$. Da jedoch im allg. eine Zehntelwertsbreite von rd. $20 \text{ m}\mu$ zur Trennung der Analysenlinien durchaus ausreichend ist, so besteht kein Anlaß, Filter mit einer kleineren Zehntelwertsbreite als rd. $20 \text{ m}\mu$ zu verwenden. Man wird vielmehr selbst bei Instrumenten mit so überaus hohem Lichtleitwert, wie ihn das Flammenphotometer besitzt, bei richtiger Anordnung im Strahlengang mit den serienmäßigen Interferenzfiltern völlig auskommen⁶⁾.

Als weiteres Beispiel diene die Verwendung der Filter in einem astronomischen Instrument, etwa in Verbindung mit einem großen Hohlspiegel. Da hier die Objekte meist nur wenige Bogenminuten groß sind, ist der Lichtleitwert äußerst klein. Man kann also selbst bei Verwendung sehr kleiner Halbwertsbreiten noch mit recht kleinen Filtern auskommen. Man muß dann nur kurz vor dem Brennpunkt des Spiegels ein optisches Hilfssystem anbringen, innerhalb dessen ein telezentrischer Strahlengang auftritt, und an diese Stelle das Filter setzen.

Bei nicht telezentrischem Strahlengang und bei Neigung der Filternormale gegen die optische Achse werden die Verhältnisse ungünstiger. Hier dürfen die Formeln 7) bis 14) nicht mehr angewendet werden. Eine Behandlung der dann gültigen Formeln übersteigt jedoch den Rahmen der vorliegenden Mitteilung. Nur soviel sei gesagt, daß bei telezentrischem Strahlengang die Neigung der Filternormale gegen die optische Achse 20° nicht übersteigen soll und daß bei senkrechter Lage zur optischen Achse die Konvergenz eines nicht telezentrischen Lichtbüschels unter 15° bleiben muß.

Die Interferenzlinienfilter sind bezüglich des erreichbaren Lichtstromes allen bisherigen Filtern und Monochromatoren gleicher Gesamtbreite überlegen. So besitzen selbst die sehr wirksamen Dispersionsfilter bei gleicher Fläche und mit gleicher Zehntelwertsbreite bei $\lambda_{\text{om}} = 500 \text{ m}\mu$ einen zwanzigmal kleineren Lichtleitwert. Obwohl die Maximaldurchlässigkeit dieser Filter rd. viermal größer ist als die der Interferenzlinienfilter, ist also der erreich-

⁶⁾ Zwar sinkt, was bei Aussonderung einer Linienstrahlung wichtig ist, wie erwähnt, die effektive Maximaldurchlässigkeit für $p=1$ auf etwa 80% des Wertes für senkrechten Lichteinfall, für eine kontinuierliche Strahlung wird jedoch durch die stärkere Verbreiterung der Kurvenspitze die mittlere filtereigene Durchlässigkeit praktisch nicht verändert.

bare Lichtstrom bei letzteren rd. fünfmal größer. Weitere Vergleichswerte über Filter und Monochromatoren kann man der Arbeit von Hansen entnehmen.

Über die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Filter braucht wohl nicht viel gesagt zu werden. Ihre beträchtliche Helligkeit, bequeme Handhabung und der niedrige Preis ermöglichen ihren Gebrauch im Laboratorium für die verschiedensten kolorimetrischen, photometrischen und photochemischen Zwecke. In manchen Fällen wird es als besonders angenehm empfunden, daß die Filter, da sie die Energie nicht absorbieren, auch von starken Lichtquellen nicht merklich erwärmt werden. Eine besondere Art der Anwendung der neuen Filter ist ihre Benutzung als Spiegel. Auch ihre Reflexion ist nämlich selektiv, d. h. in dem gespiegelten Licht fehlen schmale Wellenlängenbereiche an den Stellen, wo die Filter ihre Durchlässigkeitsmaxima besitzen. Die übrigen Wellenlängen werden mit sehr hoher Ausbeute reflektiert. Durch doppelte Spiegelung an zwei Filtern kann man z. B. aus dem Spektrum einer Lichtquelle bestimmte Wellenlängen praktisch völlig entfernen.

Zusammenfassung

Es werden neuartige Filter zur Aussonderung schmaler Wellenlängenbereiche beschrieben, die auf dem Prinzip des *Fabry-Pérot*-Interferometers beruhen. Die Halbwertsbreite der Filter ist von der Größenordnung $10 \text{ m}\mu$, die Zehntelwertsbreite beträgt das Dreifache. Die Maximaldurchlässigkeit liegt zwischen 10 und 40%. Wenn man die Filternormale gegen die Strahlrichtung verdreht, verschiebt sich die Wellenlänge maximaler Durchlässigkeit zu kürzeren Wellenlängen nach einem quadratischen Gesetz. Gleichzeitig findet eine Aufspaltung in zwei polarisierte Komponenten statt. Diese Winkelabhängigkeit der Durchlässigkeitskurve bedingt eine Verwendung der Filter in möglichst telezentrischem Strahlengang. Die Schrägstellung zum Lichtstrahl soll 20° nicht überschreiten. Bei richtigem Einbau eignen sich die Filter zur Verwendung in Apparaturen mit sehr hohem Lichtleitwert. Es werden die für das Verständnis der Filter und deren praktischen Gebrauch notwendigen Formeln mitgeteilt. Benutzt man die Filter in Reflexion, so erhält man ein Spektrum, in dem einzelne Linien fehlen.

Eingeg. am 30. Januar 1945.

[A 46].

Entmischung bei ternären Flüssigkeitsgemischen

Von Dipl.-Chem. HAASE, Marburg, Physikalisch-chemisches Institut

Grundlagen

Zwei Komponenten können bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck nur ein koexistierendes Flüssigkeitspaar bilden. Wenn man sich nur für die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phasen interessiert, spielt es praktisch keine Rolle, ob man als Druck den Gleichgewichtsdampfdruck wählt und somit eine dritte Phase im Gleichgewicht hat oder ob man dem Druck einen so hohen (konstanten) Wert gibt, daß die Gasphase verschwindet.

Bei drei Komponenten sind bei Festlegung von Temperatur und Druck eine ganze Anzahl von koexistenten Flüssigkeitspaaren bestimmter Zusammensetzung möglich. Es gibt aber bei Konstanz von Temperatur und Druck nur eine Kombination von drei koexistenten flüssigen Phasen bestimmter Zusammensetzung. Beschränken wir uns in unserer Darstellung auf das Auftreten von zwei flüssigen Schichten in ternären Mischungen bei konstanter Temperatur und schließen wir den Dampf aus der Betrachtung aus.

Da bei den drei möglichen binären Mischungen aus je zwei Komponenten bei der betreffenden Temperatur teilweise Entmischung eintreten kann, sind verschiedene Entmischungsarten in ternären Systemen zu erwarten¹⁾. Mit der Auffindung derartiger Entmischungstypen haben sich besonders Schreinemakers²⁾ später Hill³⁾ befaßt.

¹⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte; Bd. 3, 2, S. 1ff., S. 284ff.

²⁾ F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 28, 545 [1898]; 29, 586 [1899]; 33, 84 [1900].

³⁾ A. E. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 44, 1163, 1186 [1922]; Hill u. Miller, ebenda 47, 2702 [1925]; vgl. auch Timmermanns, Z. physik. Chem. 58, 159 [1907].

Wir wählen als Darstellung für ternäre Systeme die bekannten Dreieckskoordinaten (*Gibbssches Dreieck*).

Der für praktische Zwecke wichtigste Fall ist der, daß nur eines der drei möglichen binären Gemische begrenzte Mischbarkeit zeigt. Dann findet man ein ternäres Diagramm wie in Bild 1. Die

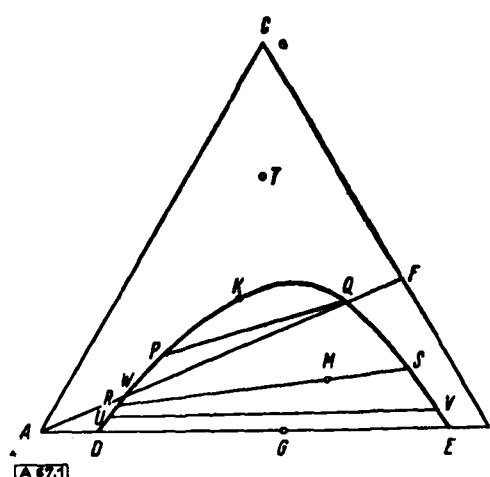


Bild 1

Löslichkeitskurve DKE stellt eine Grenzkurve (Binodalkurve) dar. Innerhalb der von dieser Kurve umrandeten Fläche stellen alle Punkte heterogene Systeme dar; außerhalb derselben entsprechen die Punkte in der Dreiecksfläche homogenen ternären Gemischen. Bestimmte Geraden, die je zwei Punkte der Grenz-

kurve miteinander verbinden, z. B. PQ, RS, UV, heißen Konoden oder Konjugationslinien (tie lines). Die Gemische, die durch Punkte an den Enden einer Konnode auf der Grenzkurve dargestellt werden, sind miteinander im Gleichgewicht stehende (koexistente) Phasen und werden konjugierte Phasen oder konjugierte Gemische (conjugate phases) genannt. Es sei bemerkt, daß nicht nur der Gesamtdruck, sondern bei Anwesenheit von Dampf auch die Partialdrücke (bzw. Fugazitäten) jeder Komponente in den beiden konjugierten Phasen gleich sein müssen. Punkt T stellt ein homogenes ternäres Gemisch dar, F ein homogenes binäres Gemisch, G einen heterogenen binären Komplex, der aus zwei binären Phasen der Zusammensetzung D bzw. E besteht, M ein heterogenes ternäres System, das aus den ternären Phasen R und S besteht. Die Mengen der koexistenten Phasen, die einen bestimmten Phasenkomplex bilden, sind nach dem „Hebelgesetz“ aus dem Diagramm ablesbar. Wenn die totale Zusammensetzung des heterogenen Systems z. B. durch den Punkt M dargestellt wird, so gilt:

$$\frac{\text{Masse der Phase S}}{\text{Masse der Phase R}} = \frac{\text{Länge MR}}{\text{Länge MS}}$$

Der kritische Punkt K, an dem zwei konjugierte Gemische identisch werden, ist ein sog. Faltenpunkt (plait-point); er fällt gewöhnlich nicht mit dem Maximum der Grenzkurve zusammen, die im allgemeinen unsymmetrisch verläuft. Die Konoden sind in der Regel nicht parallel zueinander. Wie man sieht, ist der Verteilungsquotient einer Komponente in zwei konjugierten Phasen im allgemeinen Fall keine Konstante, auch wenn zwei Komponenten ineinander schwerlöslich sind. (Absolute Unlöslichkeit gibt es nicht).

Experimentelle Ermittlung des Entmischungsdiagramms

Um die Lage der Grenzkurve (Binodalkurve) zu bestimmen, fügt man zu binären Gemischen bekannter Zusammensetzung gemessene Mengen der dritten Komponente hinzu, bis Trübung eintritt. Weitere Punkte der Kurve erhält man, wenn man die dritte Komponente bis zum Verschwinden der Trübung weiter zusetzt. Das binäre Gemisch F (Bild 1) wird mit der Komponente A versetzt, so daß die durch Hinzufügen wachsender Mengen von A entstehenden ternären Gemische auf der Geraden AF liegen. Hat das Gemisch die Zusammensetzung Q erreicht, so beobachtet man beginnende Trübung. Q ist also ein Punkt der Grenzkurve. Bei W verschwindet die Trübung. W ist demnach ein zweiter Punkt der Löslichkeitskurve.

D. F. Othmer und Mitarb.⁹⁾ geben im Anschluß an M. Othmer⁴⁾ ein einfaches Verfahren an, um schnell viele Punkte der Grenzkurve festzulegen (Bild 2).

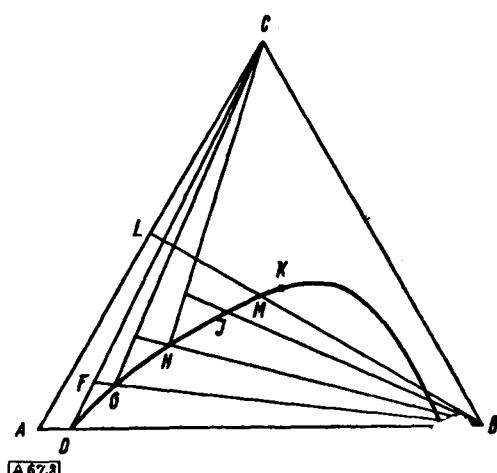


Bild 2

Eine bekannte Menge von A wird aus einer Bürette mit B versetzt, bis Trübung eintritt; dadurch ist D bekannt. Eine gemessene Menge von C wird hinzugefügt, bis z. B. Punkt F erreicht ist. Nun wird wieder mit B bis zur Trübung titriert, so daß man einen weiteren Punkt auf der Kurve (G) findet. In dieser Weise fortlaufend (Punkte H, J), kann man den Verlauf der

⁴⁾ M. Othmer, Chem. metallurg. Engng. 43, 325 [1936].

Grenzkurve bestimmen. Um den nach B hin liegenden Kurventeil festzustellen, hat man von der Komponente B auszugehen und analog zu verfahren. Da in der Nähe des kritischen Punktes K wegen des geringen Dichteunterschieds der Phasen die Bestimmungen unsicher sind, kontrolliert man den Verlauf der Kurve in der Umgebung von K auf andere Weise. Man geht von einer binären Mischung L aus, die so gewählt ist, daß die Gerade BL die Binodalkurve in der Nähe des unsicheren Gebietes schneidet, und fügt B bis zur Trübung hinzu; dadurch erhält man den Punkt M. So kann man mehrere Punkte in der Nachbarschaft des Faltenpunktes auffinden.

Die Ermittlung der Konoden ist einfach, wenn man eine oder sogar zwei Komponenten in beiden Schichten quantitativ bestimmen kann. Unvollständiges Trennen der beiden Schichten bedeutet keine grundsätzliche Schwierigkeit, wenn zwei Komponenten bestimbar sind⁵⁾. Neben chemischen Methoden werden auch physikalische Analysenverfahren (Dichte, Brechungsindex, Viskosität) schon lange benutzt⁶⁾. Im Laboratorium von Schreinemakers wurde eine Methode zur Bestimmung der Konoden ausgearbeitet, die auf Ermittlung der Entmischungstemperatur (Trübungstemperatur) eines ternären Gemisches und Kenntnis des Verlaufs der Binodalkurve bei zwei Temperaturen beruht⁷⁾.

Ein elegantes Verfahren, das mit der Bestimmung der Volumina und Dichten der konjugierten Phasen arbeitet, wird von D. F. Othmer, R. E. White und E. Trueger⁸⁾ als Modifikation einer Methode von T. W. Evans⁹⁾ beschrieben (Bild 3). Gemessene Volumina der Komponenten A und B werden zusammengebracht.

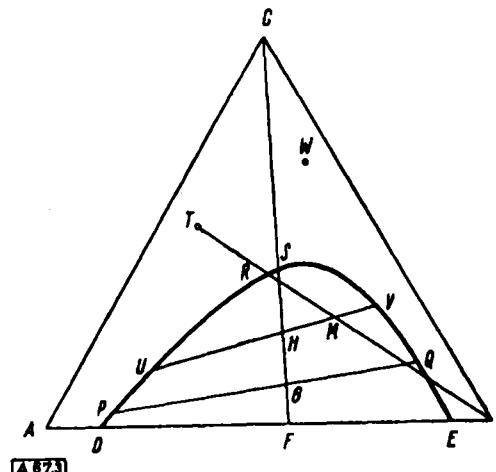


Bild 3

(Punkt F) und ein bekanntes Volumen von C hinzugefügt; das heterogene System trennt sich (nach Schütteln und Absetzen der Schichten) in zwei konjugierte Phasen. Der Punkt G, der die totale Zusammensetzung des Zweiphasenkomplexes angibt, wird aus den gemessenen Volumina und den bekannten Dichten der drei Komponenten ermittelt. Die Volumina und Dichten der beiden Phasen werden gemessen. Man benutzt zweckmäßig Meßzylinder oder Büretten zur Herstellung des ternären heterogenen Komplexes, weil man dann die Volumina der beiden Phasen ohne Abtrennung der Schichten ablesen kann. Auch zur Bestimmung der Dichten ist Abtrennung nicht erforderlich, wenn man mit einer Mohr-Westphalschen Waage mit genügend langem Draht mißt. Ergebnisse von Dichtemessungen sind in Bild 4 dargestellt. Aus dem Massenverhältnis der beiden Phasen findet man durch graphische Konstruktion nach dem „Hebelgesetz“ die Punkte P und Q. Fügt man zu dem untersuchten Phasenkomplex wiederum C hinzu, so kann man das Verfahren wiederholen und so weitere Konoden erhalten, z. B. UHV, bis man nur noch eine Phase hat (bei S).

Die Ergebnisse der Grenzkurven- und Konoden-Bestimmungen werden besonders für praktische Zwecke (Extraktion), in

⁵⁾ F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 39, 489 [1902].

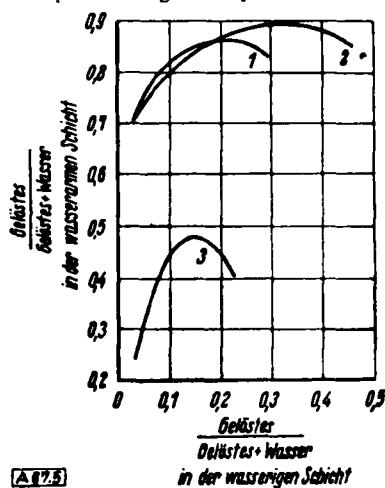
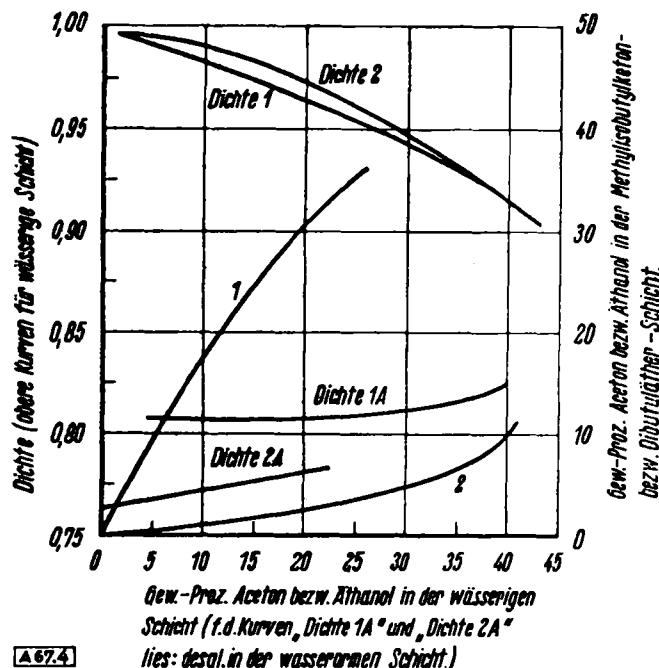
⁶⁾ Schinkichi Horiba, Mem. Coll. Sci. Engng. Kyoto Imp. Univ. III, No. 3, 63 [1911].

⁷⁾ F. Fontein, Z. physik. Chem. 73, 212 [1910].

⁸⁾ T. W. Evans, Ind. Engng. Chem. 28, 860 [1938].

⁹⁾ D. F. Othmer, R. E. White u. E. Trueger, Ind. Engng. Chem. 33, 1240 [1941].

rechteckigen Koordinaten auf verschiedene Art dargestellt^{9).} Sind a , b , c die Gewichtsprozente (oder Molprozente oder Molenbrüche) der drei Komponenten A, B und C, so kann man z. B. im rechtwinkligen Diagramm auftragen: a in Phase I gegen a in Phase II (Verteilungskurve) oder: $\frac{a}{a+b}$ in Phase I gegen $\frac{a}{a+b}$ in Phase II. Derartige Kurven findet man in Bild 4 und 5.



Analyse binärer und ternärer Gemische mit Hilfe von Entmischungsdaten

Häufig sind chemische Analysen von Flüssigkeitsgemischen ungenau, schwierig oder unmöglich. Schon frühzeitig erkannte man, daß man zur Analyse binärer flüssiger Mischungen die Entmischungserscheinungen in ternären Systemen heranziehen kann^{10).} Man bestimmt die Menge an A (Bild 1), welche man dem Gemisch von B und C der gesuchten Zusammensetzung hinzufügen muß, damit die Trübung beginnt. Aus der bekannten Menge des Gemischs B + C und der zugesetzten Menge von A kennt man den A-Gehalt x in der ternären Mischung. Alle Gemische mit diesem Gehalt an A werden dargestellt durch eine Parallel zu BC im Abstand x . Kennt man die Löslichkeitskurve DKE, so ist die Zusammensetzung des ternären Gemischs durch

¹⁰⁾ C. Tuchsmidt u. O. Follenius, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 583 [1871]; W. D. Bancroft, Physic. Rev. 3, 130 [1895].

den Schnittpunkt der genannten Parallelen mit der Löslichkeitskurve gegeben. Dieser Schnittpunkt sei Q. Der gesuchte Punkt F, der die unbekannte Zusammensetzung des binären Gemischs angibt, liegt dann auf dem Schnittpunkt der Geraden AQ mit der Dreiecksseite AB. *Curtis*¹¹⁾ bestimmte auf diese Weise die Zusammensetzung von wässrigen Alkoholgemischen bei 0°, indem er mit Toluol, das mit Wasser begrenzt mischbar ist, bis zur Trübung titrierte. Man kann auch bis zum Verschwinden der Trübung titrieren und so den Punkt W und damit wieder F ermitteln.

Hat man eine ternäre Mischung unbekannter Zusammensetzung, z. B. T in Bild 3, so setzt man zu einer bekannten Menge des Gemischs eine der Komponenten bis zur Trübung zu.

Um die Lage von T zu bestimmen, muß man eine gemessene Menge von B zusetzen, weil die Gerade TB die Grenzkurve schneidet. In anderen Fällen wird man A oder auch A und B in bekannten Mengen zufügen müssen, um in das heterogene Gebiet zu gelangen (s. die Lage von W in Bild 3). Ist die Trübung eingetreten, so führt man eine quantitative Bestimmung einer Komponente durch. Ist z. B. A analytisch leicht bestimbar, und findet man den Gehalt y , so stellt der Schnittpunkt der Parallelen zu BC im Abstand y mit der Löslichkeitskurve die totale Zusammensetzung dar. Ist dieser Schnittpunkt R, so findet man T aus der bekannten Menge B, die man zugesetzt hat.

D. F. Othmer und Mitarb.⁹⁾ weisen auf folgendes Verfahren hin. Man versetzt eine bestimmte Menge der unbekannten Mischung mit einer der Komponenten, bis man sich irgendwo im heterogenen Gebiet befindet, z. B. bei M in Bild 3. Um die Lage von M zu bestimmen, analysiert man eine der Schichten, wobei wieder die Bestimmung einer Komponente genügt, und erhält dadurch den Punkt U oder V. Bei Kenntnis der Lage der Konoden hat man somit einen geometrischen Ort für M. Bestimmt man nur die Grenzkurve, nicht aber die Konoden, so muß man auch die zweite Schicht analysieren. Aus der Menge der konjugierten Phasen, die man durch Auswägen oder Ermittlung von Volumen und Dichte erhält, folgt nach dem Hebelgesetz die Lage von M und somit auch die von T, dem gesuchten Punkt, da man die zugesetzte Menge B kennt.

Sind die Konoden durch Messung der Dichten der konjugierten Gemische bestimmt worden, so ist im allgemeinen eine eindeutige Funktion der Dichte vom Gehalt einer Komponente in jeder der beiden Phasen bekannt. Es liegen dann z. B. Kurven wie in Bild 4 vor. Daher kann man aus der ermittelten Dichte einer Phase schließen, auf welcher Konnode der Punkt M liegt. Da man damit die Zusammensetzung der zweiten Phase kennt die man zweckmäßigerweise direkt aus einem Diagramm abliest, weiß man auch, welche Dichte die andere Phase hat. Mißt man die Volumina beider Phasen, so ist die Lage von M ermittelt.

Ternäre Gemische mit Mischungslücken lassen sich also ohne quantitative chemische Bestimmungen folgendermaßen analysieren. Die Grenzkurve wird durch volumetrische Verfahren festgelegt. Die Konoden werden durch Ermittlung der Volumina und Dichten der konjugierten Phasen bestimmt; und man zeichnet Kurven wie in Bild 4 oder 5. Die Dichten werden graphisch wie in Bild 4 für beide Phasen aufgetragen. Die unbekannte ternäre Mischung wird mit bekannten Mengen einer oder zweier Komponenten bis zur Bildung zweier Schichten versetzt. Die Dichte einer der beiden Schichten und die Volumina beider Schichten werden gemessen. Mit Hilfe der Diagramme kann man alles weitere berechnen. — Die behandelten Fragen sind für die technischen Extraktionsverfahren von großer Bedeutung.

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Entmischungserscheinungen bei ternären Flüssigkeitsgemischen gegeben und der einfachste Typ von Entmischungsdiagrammen diskutiert. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Löslichkeitskurven und Konoden werden beschrieben, unter besonderer Berücksichtigung der von D. F. Othmer und Mitarb. angegebenen Verfahren. Anwendungen der Daten für Entmischungserscheinungen auf die Analyse binärer und ternärer Mischungen werden besprochen.

Eingeg. am 2. Juli 1947. [A 67].

¹¹⁾ Ch. B. Curtis, J. physic. Chem. 2, 371 [1898].