

Zusammenfassung.

Es wird ein neues mehrdimensionales Papierchromatographie-Verfahren beschrieben. Dabei wird vorerst eindimensional vorgetrennt, hierauf werden die noch ungenügend separierten Komponenten gruppenweise auf neue Blätter übertragen und mit spezifischen Lösungsmitteln weiter getrennt. Die Übertragung erfolgt durch Ausschneiden und Aufnähen der betreffenden Chromatogramm-Streifenstücke. Das Verfahren bietet grosse Vorteile: Unter anderem sehr guter Trenneffekt, auch bei komponentenreichen Gemischen; es erfordert nur kleine Gefässe; bei jedem Laufe können Testsubstanzen mitchromatographiert werden. An einem Beispiel wird die Trennung eines Gemisches von 22 Aminosäuren nach der neuen Technik dargelegt.

Versuchsstation Schweiz. Brauereien, Zürich.

187. Trennparameter bei Azeotropismus zeigenden Gemischen.

Teil I.

**Azeotropismus bei regulären oder nahezu regulären Gemischen
(Trennparameter und für die teilweise Trennung solcher Gemische benötigte Trennstufenzahl; Beziehungen zwischen den für das azeotrope Gemisch charakteristischen Konstanten)**

von Werner Kuhn.

(30. VI. 54.)

1. Feststellung einer Abhängigkeit des Trennparameters von der Zusammensetzung bei nicht athermischen Gemischen.

Bezeichnen wir mit

$$\gamma_{fl} = \frac{c_{fl}}{c_{fl} + c'_n} \quad (1)$$

die relative molare Konzentration des ersten (leichter flüchtigen) Bestandteils eines binären Gemisches in der Flüssigkeit, mit

$$\gamma_D = \frac{c_D}{c_D + c'_D} \quad (1a)$$

die relative molare Konzentration desselben Bestandteils in dem mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf, und setzen wir weiter

$$\frac{\gamma_D}{1 - \gamma_D} = \frac{\gamma_{fl}}{1 - \gamma_{fl}} e^\delta, \quad (2)$$

so ist die durch die Beziehung (2) definierte Grösse δ der für die Trennung des vorgelegten Gemisches durch Destillation entscheidende Trennparameter.

Im Falle *athermischer Mischungen*, also bei Stoffkombinationen, bei denen die Mischungswärme Null ist, ist dieser Parameter von der Zusammensetzung des Gemisches, also von γ_D oder γ_n unabhängig.

In Wirklichkeit sind athermische Gemische selten; auch in Fällen, bei denen nur schwache und wenig spezifische Wechselwirkungen eintreten, wie etwa beim Vermischen von Benzol und Cyclohexan¹⁾ oder Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, gibt es Wärmeeffekte, welche zur Folge haben, dass in diesen beiden Beispielen sogar Azeotropismus auftritt. Das letztere bedeutet, dass der Trennparameter δ bei einer bestimmten Konzentration $\gamma_D = \gamma_{az}$ verschwindet, indem bei dieser Konzentration $\gamma_D = \gamma_n$ wird. Selbstverständlich geht δ in stetiger Weise zum Werte Null über, wenn sich γ_D dem Werte γ_{az} nähert, und dies hat zur Folge, dass die Trenneffekte schon vor Erreichung der Konzentration γ_{az} sehr klein werden, bzw. dass die benötigte Trennstufenzahl sehr gross wird, wenn die gewünschte Endkonzentration in der Nähe von γ_{az} liegt.

Es konnte vor einiger Zeit allgemein gezeigt werden²⁾, dass in all den Fällen, bei welchen die zwischen den Molekülen wirkenden *van der Waals'schen Anziehungskräfte* im wesentlichen Dispersionswechselwirkungskräfte sind, eine negative Mischungswärme, d. h. ein positiver Energiebedarf beim Vermischen der Komponenten auftritt. Falls hierbei der Absolutbetrag des Energiebedarfs pro Mol klein gegenüber RT ist [R = universelle Gaskonstante], d. h. falls es sich um sogenannte reguläre Systeme handelt, so wird auf Grund der erwähnten Betrachtung über die Dispersionswechselwirkung die freie Energie der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Flüssigkeit gleich

$$F = -RT \ln 2 + \vartheta Q^*. \quad (3)$$

Der Summand $-RT \ln 2$ ist dabei der von der Schwerpunktsverteilung der Molekülen herrührende Anteil der freien Energie der Vermischung, indem ja bei den regulären Lösungen die Mischungsenergie klein und die Molekelverteilung in der Mischung ähnlich ist wie in einem idealen Gas. ϑQ^* in Gleichung (3) ist demgemäß die sogenannte zusätzliche freie Energie, in der Literatur häufig als ΔG^E bezeichnet, d. h. der von den *van der Waals'schen Kräften* herrührende Anteil des Bedarfes an freier Energie bei der Vermischung

¹⁾ E. Baud, Bl. [4] 17, 329 (1915).

²⁾ W. Kuhn & P. Massini, Helv. 33, 737 (1950), im folgenden als l. c. I bezeichnet.

eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Flüssigkeit.

Es zeigte sich weiter (l. c. I), dass Azeotropie bei regulären Gemischen benachbart siedender regulärer Flüssigkeiten dann auftritt, wenn der in Kalorien gemessene *van der Waals'sche* Anteil der freien Energie der Vermischung zweier halber Mole, also δQ^* , grösser ist als die mit 5,4 multiplizierte Siedepunktsdifferenz ΔT_s der Komponenten, also dann, wenn

$$\delta Q^* \geq 5,4 \Delta T_s \quad (3a)$$

(Bedingung für das Auftreten von Azeotropie regulärer Gemische).

In ganz roher Näherung ist der *van der Waals'sche* Anteil δQ^* gleich der Gesamtenergie bei der Vermischung zweier halber Mole.

Da nach (3a) bei benachbart siedenden Substanzen schon ganz kleine Absolutbeträge des Energiebedarfs der Vermischung zur Herbeiführung von Azeotropie ausreichen, ist es verständlich, dass, wie die Erfahrung zeigt, bei benachbart siedenden Substanzen das Auftreten von Azeotropie fast die Regel und der Fall des „praktisch athermischen“ Gemisches eine Ausnahme ist. Es kommt also in Wirklichkeit sehr selten vor, dass der in Gl. (2) definierte Trennparameter δ nicht in relativ hohem Masse von γ_D (bzw. γ_n) abhängt. Da also der Trennparameter δ im allgemeinen von γ_D abhängig und bei kleiner Siedepunktsdifferenz ausserdem absolut genommen unter allen Umständen klein ist, werden in diesem Falle die graphischen Verfahren zur Bestimmung der Anzahl der benötigten Trennstufen (Bödenzahl) umständlich. Es ist daher von Interesse, wenigstens im Falle regulärer Gemische, also bei Vorliegen einer gegenüber RT kleinen Mischungswärme, eine geschlossene Lösung des Problems anzugeben¹⁾.

2. Frage nach der Trennstufenzahl, welche bei von der Zusammensetzung des Gemisches abhängigem Trennparameter benötigt wird, um von einer gegebenen Ausgangskonzentration zu einer gewünschten Endkonzentration zu gelangen.

Wir stellen zunächst fest, dass nach Gl. (3), wenn δ in dem in Frage kommenden Bereich von γ als konstant betrachtet wird, bei n_{eff} maliger Wiederholung des Vorganges der Verdampfung und Kondensation, ausgehend von einer Ausgangskonzentration γ_0 eine Endkonzentration γ_e erreicht wird, welche bestimmt wird durch die Beziehung

$$\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} = \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \cdot \delta}. \quad (4)$$

¹⁾ Für einen Ansatz mit ähnlichem Ziel siehe auch A. M. Clark, Trans. Farad. Soc. 41, 718 (1945).

Machen wir n_{eff} sehr klein und schreiben $\gamma_0 = \gamma$; $\gamma_e = \gamma + d\gamma$, so gilt, da jetzt δ im Bereich zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ sicher als konstant betrachtet werden kann,

$$\frac{\gamma + d\gamma}{1 - \gamma - d\gamma} = \frac{\gamma}{1 - \gamma} (1 + \delta \cdot d n_{\text{eff}}), \quad (5)$$

$$\delta \cdot d n_{\text{eff}} = \frac{\gamma + d\gamma}{\gamma} \frac{1 - \gamma}{1 - \gamma - d\gamma} - 1 = \left(1 + \frac{d\gamma}{\gamma}\right) \left(1 + \frac{d\gamma}{1 - \gamma}\right) - 1 = \frac{d\gamma}{\gamma(1 - \gamma)}$$

oder

$$d n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \frac{d\gamma}{\gamma(1 - \gamma)}. \quad (6)$$

Dies ist die Anzahl von Trennstufen, welche, wenn δ im Bereich γ bis $\gamma + d\gamma$ konstant ist, benötigt werden, um von γ auf $\gamma + d\gamma$ zu gelangen. Auf Grund der Beziehung (6) erhalten wir, wenn δ in einem grösseren Bereich von γ -Werten, etwa zwischen einer Ausgangskonzentration γ_0 und der Endkonzentration γ_e als von γ abhängig angesehen wird, allgemein:

$$n_{\text{eff}} = \int_{\gamma_0}^{\gamma_e} \frac{1}{\delta(\gamma)} \frac{d\gamma}{\gamma(1 - \gamma)}. \quad (7)$$

Falls der Trennpараметр δ im gesamten Bereich $\gamma_0 < \gamma < \gamma_e$ konstant sein sollte, erhalten wir durch Integration von (7) sofort:

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \left[\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \right] \quad (8)$$

(Fall, dass δ von γ nicht abhängt),

eine Beziehung, welche mit (4) übereinstimmt und welche bei konstantem δ und nur in diesem Falle zur Bestimmung der benötigten Trennstufenzahl benutzt werden kann. Die Beziehung (4) bzw. (8) wird in der Literatur als *Fenske-Gleichung* bezeichnet.

Um die Trennstufenzahl im Falle nicht athermischer Gemische zu finden, müssen wir δ als Funktion von γ angeben, um hierauf den Ausdruck (7) zu integrieren.

3. Der Trennpараметр δ ist bei nicht athermischen, gegebenenfalls Azeotropie aufweisenden regulären Gemischen eine lineare Funktion der Zusammensetzung.

Zunächst können wir den Trennpараметр δ mit den Partialdrucken p und p' in Beziehung setzen, welche die leichtflüchtige bzw. die schwerer flüchtige Gemischkomponente über der Mischung, in welcher die relative molare Konzentration der leichtflüchtigen Komponente gleich γ_n ist, besitzt. Es gilt zufolge (1a)

$$\gamma_D = \frac{p}{p + p'}, \quad (9)$$

und

$$1 - \gamma_D = \frac{p'}{p + p'}. \quad (9a)$$

Bezeichnen wir noch die relative Konzentration der zweiten (schwerer flüchtigen) Komponente in der Flüssigkeit mit γ'_{fl} , so ist wegen (1)

$$\gamma'_{\text{fl}} = \frac{c'_{\text{fl}}}{c_{\text{fl}} + c'_{\text{fl}}} = 1 - \gamma_{\text{fl}}, \quad (10)$$

und wir erhalten durch Einsetzen von (9), (9a) und (10) in (2)

$$\frac{p}{\gamma_{\text{fl}}} = \frac{p'}{\gamma'_{\text{fl}}} e^{\delta}; \quad \frac{p}{p'} = \frac{\gamma_{\text{fl}}}{\gamma'_{\text{fl}}} e^{\delta}. \quad (11)$$

Die in Gl. (2) und (11) vorkommende Grösse e^{δ} wird in der Literatur als relative Flüchtigkeit¹⁾ bezeichnet. Der Trennparameter δ ist also mit dem natürlichen Logarithmus der relativen Flüchtigkeit identisch.

In der bereits genannten Arbeit war nun gezeigt worden [l. c. I; dortige Gl. (41)], dass die differentielle freie Energie der Vermischung hinsichtlich der ersten (der leichtflüchtigen) Komponente, d. h. die freie Energie, welche der Zumischung eines Mols der ersten Komponente zu einer grossen Menge eines Gemisches, in welcher diese Komponente mit der relativen Konzentration γ vertreten ist, entspricht, gleich ist

$$dF_{(\gamma)}^{(1)} = 4 \vartheta Q^* (1 - \gamma)^2 + RT \ln \gamma. \quad (12)$$

$RT \ln \gamma$ ist der von der Schwerpunktsverteilung herrührende Anteil, während der Summand $4 \vartheta Q^* (1 - \gamma)^2$ den Zusatz darstellt, welcher auf die bei der Vermischung eintretende Änderung der Anziehungsenergie zwischen den Molekülen zurückgeht.

Die letztere Änderung ist dadurch bedingt, dass die durch Dispersionswechselwirkung bedingte Anziehungsenergie von Molekelpaaren A–B, welche sich in der Mischung bilden, schwächer ist als der Mittelwert von Molekelpaaren A–A und B–B, welche im ungemischten Zustande der Komponenten A einerseits und B anderseits vorgelegen haben. ϑQ^* ist im eben erläuterten Sinne der *van der Waals'sche* Anteil der freien Energie, welche der Zumischung eines Mols der ersten Komponente zu einer grossen Menge an Flüssigkeit, welche die erste Komponente in der Konzentration $\gamma = 0,5$ enthält, entspricht, oder auch der *van der Waals'sche* Anteil der freien Energie, welche der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente entspricht [zweiter Summand rechts in Gl. (3)].

Nach der erwähnten Arbeit ist ϑQ^* bei nichtpolaren Flüssigkeiten stets positiv. Es ist aber denkbar, dass es bei polaren Flüssigkeiten Fälle gibt, bei denen die differentielle freie Energie der Vermischung ebenfalls durch die Beziehung (12) wiedergegeben wird, bei denen aber ϑQ^* einen negativen Betrag hat. Um den Gültigkeitsbereich der Betrachtungen nicht unnötig einzuschränken, werden wir den Fall, dass ϑQ^* kleine aber negative Beträge annimmt, nicht ausschliessen, in der nachfolgenden Diskussion aber vorwiegend den Fall positiver ϑQ^* -Werte betrachten.

¹⁾ Siehe z. B. G. Kortüm, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Insbesondere S. 136.

Wenn wir mit p_0 den Sättigungsdruck der reinen ersten (leichtflüchtigen) Komponente des Gemisches bei der Versuchstemperatur T bezeichnen, so folgt aus (12) [siehe l. c. dortige Gleichung (42)]

$$RT \ln \frac{p}{\gamma_{n1} p_0} = 4 \vartheta Q^* (1 - \gamma_{n1})^2 \quad (13)$$

oder auch

$$\frac{p}{\gamma_{n1}} = p_0 e^{-\frac{4 \vartheta Q^* (1 - \gamma_{n1})^2}{RT}}. \quad (13a)$$

In entsprechender Weise erhält man, wenn p'_0 den Sättigungsdruck der reinen zweiten (schwerer flüchtigen) Komponente des Gemisches bei derselben Temperatur T bezeichnet:

$$RT \ln \frac{p'}{\gamma_{n2} p'_0} = 4 \vartheta Q^* (1 - \gamma_{n2})^2 \quad (14)$$

oder, unter Berücksichtigung von (10):

$$\frac{p'}{\gamma_{n2}} = p'_0 e^{-\frac{4 \vartheta Q^* \gamma_{n2}^2}{RT}} \quad (14a)$$

Wenn der *van der Waals'sche* Beitrag zur freien Energie der Vermischung d. h. ϑQ^* gleich Null wäre und die freie Energie der Vermischung sich auf den von der Schwerpunktsverteilung herrührenden Term $RT \ln \gamma$ in (12) beschränken würde, so wäre nach (13a) und (14a):

$$p = p_0 \gamma_{n1}; \quad p' = p'_0 \cdot \gamma_{n2} \quad (15)$$

(für athermische Mischung).

Es wäre also der Partialdruck jeder Komponente über der Mischung gleich dem Sättigungsdruck der reinen Komponente, je multipliziert mit der relativen Konzentration der ersten bzw. zweiten Komponente in der Flüssigkeit. Durch Einsetzen der Beziehungen (15) in (11) ergibt sich weiterhin für den Fall der athermischen Mischung:

$$\frac{p_0}{p'_0} = e^\delta \quad (15a)$$

(für athermische Mischung)

oder, wenn wir den für den athermischen Fall charakteristischen Trennparameter mit δ_0 bezeichnen:

$$\delta_0 = \ln \frac{p_0}{p'_0} \quad (15b)$$

(Definition; genau).

Wenn T_s und T'_s die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck der ersten (leichter flüchtigen) und der zweiten (schwerer flüchtigen) Komponente und A bzw. A' die molare Verdampfungswärme bei den genannten Temperaturen bedeuten, so ist bekanntlich bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bei einer von T_s und T'_s verschiedenen Temperatur

$$p_0 = e^{\frac{A}{RT_s} - \frac{T - T_s}{T}} \quad (15c)$$

$$p'_0 = e^{\frac{A'}{RT'_s} - \frac{T - T'_s}{T}} \quad (15d)$$

und wegen (15b):

$$\delta_0 = \frac{A}{RT_s} \frac{T - T_s}{T} - \frac{A'}{RT'_s} \frac{T - T'_s}{T}$$

oder, wenn für beide Komponenten die Trouton'sche Regel gilt:

$$\delta_0 = 10,7 \frac{T'_s - T_s}{T} \quad (15e)$$

(Näherung für athermische Mischung).

Näherungsweise gilt auch für δ_0 , wenn der relative Unterschied der Sättigungsdrucke p_0 und p'_0 der beiden Komponenten bei der Versuchstemperatur klein ist:

$$\delta_0 = \frac{p_0 - p'_0}{p_0} \quad (15f)$$

(Näherung für athermische Mischung).

Während die Beziehungen (15) bis (15f) für die athermische Mischung gelten, sind, wenn ϑQ^* nicht gleich Null ist, (13a) und (14a) gültig. Diese Beziehungen lauten, wenn wir in bekannter Weise den Aktivitätskoeffizienten der ersten bzw. zweiten Substanz in der flüssigen Mischung mit f_a bzw. mit f'_a bezeichnen:

$$p' = p'_0 \gamma'_n \cdot f_a'; \quad p = p_0 \gamma_n \cdot f_a, \quad (16)$$

wobei offenbar

$$f'_a = e^{-\frac{4 \vartheta Q^*(1-\gamma')^2}{RT}}; \quad f_a = e^{-\frac{4 \vartheta Q^*(1-\gamma)^2}{RT}} \quad (16a)$$

zu setzen ist.

Da bei Mischungen nichtpolarer Substanzen ϑQ^* positiv ist (l. c.), erkennt man, dass der Aktivitätskoeffizient jeder der beiden Komponenten bei jeder Konzentration grösser als 1 ist. Dieses wiederum entspricht der Tatsache, dass bei nichtpolaren Substanzen die van der Waals'sche Anziehungsenergie für jede der Komponenten, falls die Molekel sich in einer Mischung der Komponenten befindet, kleiner ist, als wenn sie von lauter Molekülen ihresgleichen umgeben wäre.

Bemerkung über das Zustandekommen der Azeotropie:

Auch das Zustandekommen der Azeotropie ist mit Hilfe von (16) und (16a) in anschaulicher Weise zu überblicken: Azeotropie, d. h. Übereinstimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, tritt ein, wenn

$$p'_0 \cdot f'_a = p_0 \cdot f_a \quad (16b)$$

(Bedingung für azeotrope Mischung).

Wenn nämlich (16b) erfüllt ist, ist nach (16)

$$\frac{p'}{\gamma'_n} = \frac{p}{\gamma_n} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p'} = \frac{\gamma_n}{\gamma'_n} = \frac{\gamma_D}{\gamma'_D}$$

(im Falle von Azeotropie).

Ist nach Voraussetzung p_0 der (bei der Versuchstemperatur grössere) Dampfdruck der leichteren flüchtigen, p'_0 der Dampfdruck

der reinen zweiten Komponente, so sieht man, dass nach (16b) die Azeotropie dadurch zustande gebracht wird, dass der Aktivitätskoeffizient f_a der leichter flüchtigen Substanz relativ wenig, der Aktivitätskoeffizient f'_a der schweren flüchtigen Substanz gleichzeitig stark hinaufgesetzt wird. Nach (16a) kann das dadurch bewirkt werden, dass γ relativ gross, jedenfalls grösser als 0,5, gemacht wird, ein Umstand, der nach den über die *van der Waals'*schen Anziehungsenergien gemachten Aussagen auch qualitativ einleuchtet: wenn die Konzentration γ der leichter flüchtigen Komponente relativ gross (grösser als 0,5) gemacht wird, sind die leichter flüchtigen Moleküle vorwiegend von ihresgleichen umgeben; sie unterliegen einer relativ starken Anziehung in der Flüssigkeit, so dass der Aktivitätskoeffizient relativ niedrig bleibt. In derselben Mischung ($\gamma > 0,5$) sind die Moleküle der schweren flüchtigen Substanz in der Minderzahl; sie sind also vorwiegend von fremden Molekülen umgeben, bei denen die Wechselwirkungsenergie kleiner ist, als wenn sie von ihresgleichen umgeben wären; die Moleküle der schweren flüchtigen Substanz werden also in dieser Mischung bedeutend weniger stark zurückgehalten, was einer starken Steigerung ihres Aktivitätskoeffizienten entspricht, einer Steigerung, die so bedeutend sein kann, dass, trotzdem $p'_0 < p_0$ ist, die Beziehung (16b) befriedigt wird.

Es ist also durch eine solche Betrachtung der *van der Waals'*schen Kräfte möglich, das Auftreten von Azeotropie bei Gemischen von Substanzen, die sich in Wirklichkeit nur wenig beeinflussen, qualitativ verständlich zu machen.

Wir kehren zur Frage nach der Grösse des Trennparameters δ zurück. Indem wir (13a) und (14a) in (11) einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{4 \vartheta Q^*(1 - \gamma_{fl})^2}{RT} = p'_0 e^{-\frac{4 \vartheta Q^* \gamma_{fl}^2}{RT}} \cdot e^\delta$$

oder, indem wir den Index fl am Symbol der relativen Konzentration γ_{fl} für das folgende weglassen:

$$e^\delta = \frac{p_0}{p'_0} e^{-\frac{4 \vartheta Q^*(1 - 2\gamma)}{RT}} \quad (17)$$

bzw.

$$\delta = \ln \frac{p_0}{p'_0} + \frac{4 \vartheta Q^*(1 - 2\gamma)}{RT}. \quad (17a)$$

Bei Berücksichtigung von (15b) gilt auch

$$\delta = \delta_0 + \frac{4 \vartheta Q^*(1 - 2\gamma)}{RT}. \quad (17b)$$

δ_0 ist dabei der Trennparameter, wie er bei gegebener Siedepunktdifferenz der Komponenten [vgl. (15e)] und Annahme einer athermischen Mischung zu erwarten wäre. Wir sehen aus (17b), dass bei Mischungen nichtpolärer Substanzen, bei denen ja $\vartheta Q^* > 0$ ist,

der für die Abtrennung der leichter flüchtigen Komponente massgebende Trennparameter δ von der relativen molaren Konzentration γ , in welcher die leichtflüchtige Substanz im flüssigen Gemisch vorliegt, abhängt [Unterschied gegenüber (15a)], und wir sehen, dass δ für $\gamma < 0,5$ durchweg grösser als δ_0 ist. Im Bereich $\gamma < 0,5$ erfolgt also die Abtrennung bzw. Anreicherung der leichter flüchtigen Substanz aus der Mischung leichter [mit grösserem δ], als auf Grund der Siedepunktsdifferenz der Komponente zu erwarten wäre. Die Steigerung gegenüber δ_0 ist für ganz kleine γ -Werte [kleine Konzentration der leichter flüchtigen Komponente in der Mischung] am grössten und kann dort, wie wir sogleich sehen werden, ein Mehrfaches des bei fehlender Azeotropie erwarteten δ_0 betragen. Das bedeutet, dass die erläuterte Eigentümlichkeit der zwischen nichtpolaren Molekülen wirkenden *van der Waals'schen* Anziehungsenergien die Trennung der Substanzgemische im Falle $\gamma = \gamma_{az}$ zwar verunmöglicht, in der Nähe von $\gamma = \gamma_{az}$ erschwert, in sehr grossen Gebieten von γ dagegen, nämlich für $\gamma < 0,5$, in erheblichem Masse erleichtert.

Für die weitere Verwendung der Beziehung (17b) schreiben wir

$$\delta = \frac{8 \vartheta Q^*}{RT} \left[\delta_0 - \frac{RT}{8 \vartheta Q^*} + \frac{1}{2} - \gamma \right] \quad (17c)$$

oder auch:

$$\delta = \frac{8 \vartheta Q^*}{RT} [A - \gamma] = \frac{2 \delta_0}{2A - 1} [A - \gamma], \quad (17d)$$

wobei

$$A = \delta_0 - \frac{RT}{8 \vartheta Q^*} + \frac{1}{2}; \quad \frac{4 \vartheta Q^*}{RT} = \frac{\delta_0}{2A - 1} \quad (17e)$$

gesetzt ist.

Die Beziehung (12) und die daraus folgenden Beziehungen (13) bis (17e) gelten bei regulären Lösungen [eben wenn (12) gilt] unabhängig von Vorzeichen und Betrag der Grösse ϑQ^* und damit unabhängig davon, ob die *van der Waals'sche* Wechselwirkung zur Ausbildung von Azeotropie ausreicht oder nicht.

Azeotropie, d. h. das Auftreten eines Wertes $\gamma = \gamma_{az}$, bei welchem δ verschwindet, tritt nach (17d) dann ein, wenn

$$0 < A < 1 \quad (17f)$$

(Bedingung für das Auftreten von Azeotropie)

Ist. Andernfalls bleibt (17d) im Bereich $0 < \gamma < 1$ gültig, ohne dass es aber in diesem Bereich zum Verschwinden von δ und damit zur Azeotropie kommt. Die Bedingung für das Auftreten von Azeotropie ist nach (17e) und (17f)

$$0 < \delta_0 - \frac{RT}{8 \vartheta Q^*} + \frac{1}{2} < 1$$

oder

$$-\frac{1}{2} < \delta_0 - \frac{RT}{8 \vartheta Q^*} < \frac{1}{2} \quad (18)$$

(Bedingung für das Auftreten von Azeotropie).

Setzen wir hierin für δ_0 den Wert aus (15e) ein, so wird

$$-\frac{1}{2} < 10,7(T_s' - T_s) - \frac{R}{8\vartheta Q^*} < \frac{1}{2}$$

oder, wenn ϑQ^* in cal gemessen wird.

$$-1 < 5,4 \frac{\Delta T_s}{\vartheta Q^*} < 1 \quad \text{bzw.} \quad |\vartheta Q^*| > 5,4 \cdot \Delta T_s \quad (19)$$

(Bedingung für das Auftreten von Azeotropie).

Es tritt also Azeotropie dann ein, wenn der Absolutwert des *van der Waals'schen* Anteils des Bedarfes an freier Energie beim Vermischen eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente, in Kalorien gemessen, grösser ist als die mit 5,4 multiplizierte (bei Atmosphärendruck gemessene) Siedepunktsdifferenz der Komponenten.

Das beschriebene, insbesondere aus den Beziehungen (17) bis (17e) folgende Verhalten wird durch Fig. 1 anschaulich gemacht. Als Abszisse ist γ_{fl} , der Molenbruch der leichter flüchtigen Komponente in der Flüssigkeit, aufgetragen, als Ordinate der Trennparameter δ . An der Stelle $\gamma_{fl} = 0,5$ besitzt der Trennparameter nach (17b) immer den Wert $\delta = \delta_0$, also den Wert, welcher sich aus Gleichung (15b) für eine athermische Mischung aus den Dampfdrücken der reinen Komponenten oder nach (15e) aus der Differenz der Siedepunkte der reinen Komponenten ergeben würde. Bei der athermischen Mischung würde der Trennparameter nicht nur bei $\gamma = 0,5$, sondern im ganzen Bereich $0 < \gamma_{fl} < 1$ den Wert δ_0 beibehalten [gestrichelte, durch die Punkte B und C gehende Horizontale in Fig. 1]. Bei nicht athermischen Mischungen ist δ , sobald γ nicht gleich 0,5 ist, von δ_0 verschieden und wird (nach Gleichung 17b oder 17d) durch eine lineare Funktion von γ , bzw. in der graphischen Darstellung durch eine Gerade wiedergegeben, welche die Abszissenachse nach (17d) an der Stelle $\gamma = A$ schneidet. Azeotropismus tritt ein, wenn der Punkt A (in Fig. 1 für die mit I bezeichnete Gerade eingetragen) zwischen den Punkten 0 und 1 der Abszisse liegt. Dies ist bei den in Fig. 1 mit I, II und IV bezeichneten Geraden der Fall. Kein Azeotropismus wird beobachtet, wenn der Schnittpunkt mit der Abszissenachse einen Koordinatenwert hat, der grösser als 1 ist (Gerade III in Fig. 1) oder kleiner als Null (Gerade V der Fig. 1). Durch die Punkte A und B, also durch $A = \delta_{az}$ und δ_0 , ist der Trennparameter δ einer regulären Mischung (z. B. die Gerade I in Fig. 1) in Abhängigkeit von γ vollständig festgelegt. Für die Neigung der Geraden gilt nach (17d):

$$\frac{d\delta}{d\gamma} = -\frac{8\vartheta Q^*}{RT}. \quad (19a)$$

Daraus, dass mit der ganzen Geraden auch diese Neigung durch die Punkte B und A in Fig. 1 festgelegt ist, folgt, dass auch ϑQ^* aus δ_0 und δ_{az} bestimmt werden kann [Gleichung 17e].

Das einfache Verhalten des Trennparameters δ bei regulären Lösungen ergab sich im vorstehenden als Folge der Beziehung (12). Die letztere ihrerseits war l. c. I theoretisch aus der Theorie der Dispersionswechselwirkung gewonnen worden. Jeder hinsichtlich der Abhängigkeit von der Konzentration γ zu Gleichung (12) ähnliche Ausdruck für die freie Energie der Vermischung der flüssigen Komponenten führt naturgemäss zu denselben, den Gleichungen (17) bis (17e) oder Fig. 1 entsprechenden Folgerungen für den Trennparameter δ . Die angenäherte Gültigkeit von zu (12) analogen Beziehungen ist jedoch schon in vielen Fällen festgestellt und diskutiert worden¹⁾, und da sich das

¹⁾ Siehe z. B. bereits *E. Baud*, Bl. [4] 17, 329 (1915); siehe auch die Zusammenstellung bei *G. Kortüm*, l. c.

weitere hieraus mit Hilfe der *Duhem-Margules'schen* Gleichungen ergibt, so ist auch der an Hand von Fig. 1 beschriebene, für diese Lösungen gültige Sachverhalt nicht neu, sondern in etwas anderer Ausdrucksweise und Darstellungsform durchaus bekannt.

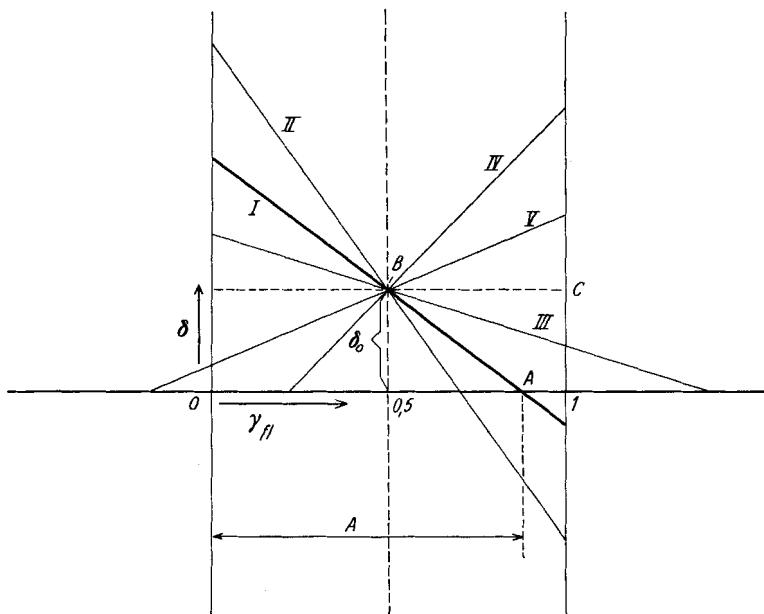


Fig. 1.

Abhängigkeit des Trennparameters δ (als Ordinate) von der relativen Konzentration γ_{fl} der leichter flüchtigen Komponente eines binären Gemisches; schematisch. Im Falle der athermischen Lösung wäre δ unabhängig von γ_{fl} gleich δ_0 (gestrichelte Horizontale B—C). Bei nicht athermischen aber regulären Lösungen wird die Horizontale B—C durch eine Gerade ersetzt, deren Neigung proportional der zusätzlichen freien Energie ϑQ^* ist (Gleichung 19a). (Gerade I bis V.) Die Geraden schneiden die gestrichelte Horizontale im Punkt B bei $\gamma_{fl} = 0,5$. δ ist dort gleich δ_0 . Azeotropie tritt dann ein, wenn der Achsenabschnitt der durch den Punkt B gehenden Geraden auf der Abszissenachse zwischen $\gamma_{fl} = 0$ und $\gamma_{fl} = 1$ liegt.

Der hier gewählten Darstellung am nächsten steht die von *Redlich & Kister*¹⁾, eine Darstellung, bei welcher, in unserer jetzigen Bezeichnung,

$$\int(\delta - \delta_0) d\gamma = P(\gamma)$$

als für die Beschreibung der Eigenschaften geeigneter Parameter erkannt wurde. Es ist somit

$$\delta = \delta_0 + \frac{dP}{dy} .$$

und der an Hand von Fig. 1 besprochene Sachverhalt kann daher durch Diskussion der Funktion dP/dy gefunden werden. Für das in der vorliegenden Arbeit gestellte Problem, die Gleichung (7) in einfachen Fällen zu integrieren, dürfte unter den verschiedenen möglichen Darstellungsweisen die Formulierung (17d) die geeignetste sein.

¹⁾ J. Redlich & A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 341, 345 (1948).

Ist, wie es bei Mischungen nichtpolärer Substanzen gemäss der Theorie der *van der Waals'schen* Dispersionswechselwirkungskräfte zutreffen muss,

$$\vartheta Q^* > 0 \quad (20)$$

(Fall eines Gemisches unpolarer Substanzen)

und gleichzeitig die Bedingung (19) erfüllt, so ist nach (17d) die relative Konzentration $\gamma = \gamma_{az}$, bei welcher Azeotropismus ange troffen wird, gleich

$$\gamma_{az} = A = \frac{1}{2} + \delta_0 \frac{RT}{8\vartheta Q^*} > \frac{1}{2} \quad (20a)$$

(bei Gemisch unpolarer Substanzen),

d. h. in der Zusammensetzung des azeotropen Gemisches überwiegt die leichtflüchtige Komponente (Kurven I und II von Fig. 1).

Ist umgekehrt

$$\vartheta Q^* < 0 \quad (21)$$

(möglich bei Gemisch polarer Substanzen).

so ist, ebenfalls wegen (17d) und (17e),

$$\gamma_{az} < \frac{1}{2} \quad (21a)$$

[Fall (21), möglich bei Gemisch polarer Substanzen],

d. h. es überwiegt in der Zusammensetzung des azeotropen Gemisches in diesem Falle die schwerer flüchtige Komponente (Kurve IV von Fig. 1).

4. Beziehung von γ_{az} und δ_0 zur Siedetemperatur $T_{s,az}$ des azeotropen Gemisches.

Die Diskussion des mit positiven und negativen Werten von ϑQ^* auftretenden Azeotropismus lässt sich vervollständigen durch Betrachtung des bei Erfüllung der Bedingung (17f) [oder auch (19)] am azeotropen Punkte [bei $\gamma = \gamma_{az}$] auftretenden Gesamtdampfdrucks $P_{az} = p + p'$ des Gemisches und Vergleich dieses Gesamtdruckes mit dem bei derselben Temperatur auftretenden Dampfdruck p_0 der leichtflüchtigen Komponente.

Wir bilden zu diesem Zwecke unter Berücksichtigung der Beziehungen (13a), (14a), (17d) und 17e):

$$\frac{p + p'}{p_0} = \frac{A \cdot p_0 e^{\frac{\delta_0}{2A-1}(1-A)^2} + (1-A) p'_0 e^{\frac{\delta_0}{2A-1}A^2}}{p_0}.$$

Wir erhalten hierfür, wenn wir p'_0 aus (15b) einsetzen:

$$\frac{P_{az}}{p_0} = e^{\frac{\delta_0}{2A-1}(A^2 - 2A + 1)} = e^{\frac{\delta_0(A-1)^2}{2A-1}} = e^{\frac{4\vartheta Q^*}{RT}(A-1)^2} \quad (22)$$

Aus der letzteren Beziehung ersieht man sofort, dass der Gesamtdampfdruck P_{az} des azeotropen Gemisches im Falle (20), also bei einem Gemisch unpolarer Substanzen, grösser ist als der Dampfdruck der leichter siedenden Komponente des Gemisches, dass also die (absolute) Siedetemperatur T_{az} des azeotropen Gemisches tiefer als T_s ,

die Siedetemperatur der leichter flüchtigen Komponente des Gemisches, liegt. Dagegen ist im Falle (21) das Umgekehrte der Fall.

Vom Gesamtdruck P_{az} des azeotropen Gemisches können wir zur Siedetemperatur $T_{s,az}$ übergehen, indem wir, ähnlich wie es im Falle der reinen Komponenten in Gl. (15c) und (15d) geschehen ist, setzen

$$P_{az} = e^{\frac{A_{az}}{RT_{s,az}} \frac{T - T_{s,az}}{T}}, \quad (22a)$$

wobei A_{az} die molare Verdampfungswärme des azeotropen Gemisches und $T_{s,az}$ die Siedetemperatur des azeotropen Gemisches bei Atmosphärendruck bedeutet.

Indem wir den Quotienten von (22a) und (15c) bilden und diesen Quotienten mit dem in (22) erhaltenen Ausdruck gleichsetzen, erhalten wir, wenn wir auch für das azeotrope Gemisch die Gültigkeit der Trouton'schen Regel annehmen

$$e^{\frac{\delta_0}{2} \frac{(A-1)^2}{A-1}} = e^{\frac{T_s - T_{s,az}}{T} \cdot 10,7}$$

und, unter Berücksichtigung von (15e),

$$(T'_s - T_s) \frac{(A-1)^2}{2A-1} = T_s - T_{s,az}$$

oder, wenn wir berücksichtigen, dass bei Vorliegen von Azeotropie

$$A = \gamma_{az} \quad (22b)$$

(bei Vorliegen von Azeotropie)

zu setzen ist,

$$T_s - T_{s,az} = [T'_s - T_s] \frac{(\gamma_{az}-1)^2}{2\gamma_{az}-1}. \quad (23)$$

Es ist damit für den Fall regulärer Gemische eine Beziehung gegeben zwischen der Siedetemperatur T_s der leichtflüchtigen Komponente, der Siedetemperatur $T_{s,az}$ des azeotropen Gemisches, der Siedetemperatur T'_s der schwerflüchtigen Komponente und der relativen Konzentration γ_{az} der leichtflüchtigen Komponente im azeotropen Gemisch. Die Beziehung darf sowohl für den Fall (20) wie für den Fall (21), jedoch wie erwähnt nur für reguläre Gemische, also für den Fall kleiner Absolutwerte der Mischungswärme Geltung beanspruchen.

5. Für den Übergang von γ_0 zu γ_e benötigte Trennstufenzahl [Integration von Gl. (7)].

Um die Trennstufenzahl zu finden, welche wir benötigen, um von einer Ausgangskonzentration γ_0 zu einer Endkonzentration γ_e zu gelangen, haben wir den Ausdruck (17d) für δ in die Beziehung (7) einzusetzen. (17d) gilt dabei, wie wir wiederholen und betonen wollen, nicht nur für Gemische, bei welchen Azeotropie vorliegt [bei denen die Bedingung (17f) erfüllt ist], sondern für reguläre Systeme unabhängig von der Grösse von A . Für $A = \infty$, d. h. nach (17c) für $\vartheta Q^* = 0$, also für athermische Gemische geht δ nach (17d), wie es zu erwarten ist, für alle Werte von γ in denselben, für den athermischen Fall charakteristischen Wert $\delta = \delta_0$ über.

Indem wir (17d) in (7) einsetzen, erhalten wir

$$n_{\text{eff}} = \frac{2A-1}{2\delta_0} \int_{\gamma_0}^{\gamma_e} \frac{d\gamma}{(A-\gamma)\gamma(1-\gamma)} \quad (24)$$

(allgemein für reguläre, nicht athermische Gemische).

A ist im Falle von Azeotropie gleich γ_{az} [gleichgültig ob Azeotropie mit Siedepunktsminimum oder Siedepunktsmaximum vorliegt]. Im allgemeinen Falle gilt (17e).

Die Integration von (24) ergibt

$$n_{\text{eff}} = \frac{2A-1}{2\delta_0} \int_{\gamma_0}^{\gamma_e} \left[\frac{1}{A\gamma} + \frac{1}{(A-1)(1-\gamma)} - \frac{1}{A(A-1)(A-\gamma)} \right] d\gamma$$

oder

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta_0} \left\{ \frac{2A-1}{2A} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} - \frac{2A-1}{2(A-1)} \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} + \frac{2A-1}{2A(A-1)} \ln \frac{A-\gamma_e}{A-\gamma_0} \right\} \quad (25)$$

(allgemein für reguläre, aber nicht athermische Gemische)

oder auch

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta_0} \frac{2A-1}{2(A-1)} \left\{ \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} - \frac{1}{A} \left[\ln \frac{\gamma_e}{A-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{A-\gamma_0} \right] \right\}. \quad (25a)$$

Im athermischen Fall ($\vartheta Q^* = 0$) wird nach (17e) der Parameter $A = \infty$ und (25a) geht in die aus (4) folgende, in der Literatur als *Fenske-Gleichung* bezeichnete Beziehung

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta_0} \left[\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} \right] \quad (25b)$$

(athermischer Fall, $A = \infty$)

über.

Lassen wir ϑQ^* von 0 an nach positiven Werten hin anwachsen, so fällt A nach (17e) vom Werte ∞ allmählich ab, um bei $\vartheta Q^* = \infty$ den Wert + 0,5 zu erreichen.

Für $A = 10$ beträgt der Unterschied zwischen (25a) und (25b) höchstens etwa 5% des Betrages (25b). Wenn hierbei (für $A = 10$) sowohl γ_0 als auch γ_e klein gegenüber 1 sind, wird n_{eff} nach (25a) kleiner als nach (25b), die Trennung also erleichtert, wogegen in dem Fall, dass γ_0 und γ_e beide in der Nähe von 1 liegen, n_{eff} nach (25a) grösser als nach (25b), die Trennung somit erschwert wird. Dass dies so sein muss, erkennt man schon aus (17d), indem für $A = 10$ und $\gamma \ll 1$

$$\delta = \frac{20}{19} \delta_0 \quad (25c)$$

(für $A = 10$ und $\gamma \ll 1$),

also $\delta > \delta_0$ wird, wogegen für $A = 10$ und $\gamma \approx 1$

$$\delta = \frac{18}{19} \delta_0 \quad (25d)$$

(für $A = 10$, $\gamma \approx 1$),

also $\delta < \delta_0$ wird. Aus Fig. 1 oder aus den Gleichungen (17) bis (17e) erkennt man allgemein, dass der Trennparameter δ gegenüber dem Wert δ_0 [Gleichung (15b)] für gewisse Werte von γ_n erhöht, für andere erniedrigt wird und zwar in so symmetrischer Weise, dass der Mittelwert

$$\bar{\delta} = \int_0^1 \delta(\gamma) d\gamma = \delta_0 \quad (25e)$$

wird. Es zeigt sich, dass die Beziehung (25e) in Wirklichkeit nicht nur für reguläre Systeme, sondern, wenn δ_0 durch (15b) definiert bleibt, ganz allgemein gilt¹⁾.

Solange ϑQ^* klein ist und A z. B. gleich 10 ist, überträgt sich die relativ zu δ_0 erfolgende symmetrische Erhöhung und Erniedrigung von δ auch auf die aus (25a) zu erhaltenden Werte von n_{eff} in dem Sinne, dass die n_{eff} -Werte aus (25a), z. B. für den Übergang von $\gamma_0 = 0,1$ auf $\gamma_e = 0,9$, allgemein für einen Übergang $\gamma_0 = 0,5 - \alpha$ zu $\gamma_e = 0,5 + \alpha$ mit denen aus (25b) praktisch genommen übereinstimmen. [Siehe auch Fig. 3.]

Die Symmetrie hinsichtlich der n_{eff} -Werte geht aber, wenn $\vartheta Q^*/RT$ zu- und A abnimmt, gänzlich verloren, und zwar auch dann, wenn die Symmetrie [wie etwa in Kurve I der Fig. 1] hinsichtlich der δ -Werte erhalten bleibt.

Wie schon festgestellt wurde, tritt Azeotropie ein, sobald A auf 1 absinkt [Gleichung (17f)]. Der Ausdruck (25a) wird in diesem Falle unbestimmt. Sein Grenzwert ist

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{2 \delta_0} \left[\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} + \frac{\gamma_e - \gamma_0}{(1 - \gamma_e)(1 - \gamma_0)} \right] \quad (25e)$$

(für reguläres Gemisch, Fall A = 1; gerade verwirklichte Azeotropie).

Falls γ_e und γ_0 beide klein gegenüber 1 sind, ist der letzte Term in der eckigen Klammer in (25e) gegenüber den beiden andern vernachlässigbar. Die benötigte Trennstufenzahl ist dann gleich der Hälfte des Wertes (25b), welcher sich aus der Siedepunktsdifferenz bei Vernachlässigung der Auswirkung der Mischungswärme ergeben würde. Man kann denselben Schluss aus (17d) ziehen oder aus der graphischen Darstellung Fig. 1 entnehmen, indem der Trennpараметer für den Fall A = 1 und $\gamma \ll 1$ gleich 2 δ_0 wird.

Für grössere Werte von ϑQ^* , bei welchen A < 1 ist, tritt nach (17f) stets Azeotropie ein. In diesem Falle wird (A - 1) negativ; ausserdem wird jetzt der mit 1/A multiplizierte Term in der Klammer von (25a) grösser als die übrigen Terme jenes Ausdrucks. Er wird immer mehr massgebend. Unter Berücksichtigung von (22b) wird jetzt

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta_0} \frac{2A - 1}{2(1 - A)} \left[\frac{1}{A} \left\{ \ln \frac{\gamma_e}{A - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{A - \gamma_0} \right\} - \left\{ \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \right\} \right] \quad (25f)$$

(Fall vorliegender Azeotropie; A ist gleich γ_{az}).

Es ist sofort ersichtlich, dass für $\gamma_e = \gamma_{az}$ die benötigte Trennstufenzahl $n_{\text{eff}} = \infty$ wird. Für $\gamma_e < \gamma_{az}$ kann die Trennstufenzahl n_{eff} in relativ einfacher Weise aus (25f) entnommen werden. Zur Diskussion des Falles, dass sowohl γ_0 als γ_e klein gegenüber 1 sind, greifen wir am besten auf (17d) zurück und stellen fest, dass beispielsweise für A = $\gamma_{az} = 0,9$ und $\gamma_e \ll 1$ der Trennfaktor

$$\delta = \delta_0 \cdot 2,25 \quad (25g)$$

(für $\gamma_{az} = 0,9$; $\gamma_e \ll 1$)

wird und für $\gamma_{az} = 0,55$ und $\gamma_e \ll 1$

$$\delta = 11 \cdot \delta_0 \quad (25h)$$

(für $\gamma_{az} = 0,55$; $\gamma_e \ll 1$).

¹⁾ Für den allgemeinen Beweis siehe z. B., allerdings in etwas anderer Form, J. Redlich & A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 341, 345 (1948).

Der Trennparameter δ wird also hier bei ausgeprägter Azeotropie im Bereich kleiner (von γ_{az} stark entfernter) γ -Werte gegenüber dem Werte δ_0 , der auf Grund der Siedepunktsdifferenz der Komponenten des Gemisches zu erwarten wäre, um das 11fache heraufgesetzt. Wir haben auf diese Tatsache, dass bei Azeotropie nichtpolarer Mischungen die Trennung stark erleichtert und nur in der Nähe von $\gamma = \gamma_{az}$ erschwert wird, schon hingewiesen. Die modellmässige qualitative Begründung ist an Hand der Beziehungen (16a) besprochen worden.

Zu den angegebenen quantitativen Beziehungen sei nochmals betont, dass sie nur für reguläre Gemische, bei denen ϑQ^* klein gegenüber RT ist, Gültigkeit haben und dass in Fällen starker Azeotropie, in welchen ϑQ^* grösser als RT sein wird, noch eine qualitative, aber nur rohe Gültigkeit erhalten bleibt.

6. Praktisches Beispiel.

Zum Vergleich mit der Erfahrung betrachten wir das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff. Für dieses System liegen Messungen der Partialdampfdrucke der beiden Komponenten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigkeit vor. Es sind dies einerseits Messungen von *Scatchard, Wood & Mochel*¹⁾ bei 40° und 70° mit zusätzlichen Einzelbeobachtungen bei 30, 50 und 60°, sowie Beobachtungen von *J. v. Zavidsky*²⁾ bei 50°. Für die leichter flüchtige Komponente [CCl₄] ist der Dampfdruck bei 40° nach *Scatchard* und Mitarbeitern gleich 213,3 mm Hg, für die schwerer flüchtige Komponente gleich 182,7 mm Hg. Auf Grund von (15b) ergibt sich daraus

$$\delta_0 = \ln \frac{P_0}{P'_0} = \ln \frac{213,3}{182,7} = 0,157. \quad (26)$$

Für die Temperaturen von 30, 50, 60 und 70° ergaben sich in entsprechender Weise δ_0 -Werte von 0,169; 0,134; 0,127 und 0,113. Diese Werte sind in Fig. 2 durch gestrichelte Horizontale kenntlich gemacht. Die für 40 und für 70° geltenden Werte sind dabei durch kräftigere Wiedergabe hervorgehoben. Der für 40° erhaltene δ_0 -Wert ist wahrscheinlich nicht ganz richtig, da dieser Wert in Wirklichkeit in der Mitte zwischen den für 30 und 50° liegenden δ_0 -Werten liegen sollte. Für 50° erhält man aus den Dampfdruckangaben von *v. Zavidsky* den Wert $\delta_0 = 0,134$ in Übereinstimmung mit dem Werte, der aus den Dampfdruckdaten von *Scatchard* und Mitarbeitern erhalten wird.

Auf Grund der für verschiedene Werte von γ_n durch *Scatchard* und Mitarbeiter gemessenen γ_D -Werte sind sodann die entsprechenden δ -Werte durch Einsetzen in Gleichung (2) berechnet und in Fig. 2 als Ordinate gegen γ_n als Abszisse aufgetragen worden. Man erkennt aus Fig. 2, dass die δ -Werte tatsächlich für 40° einerseits, für 70° anderseits auf einer Geraden liegen und dass diese Geraden bei $\gamma_0 = 0,5$ innerhalb der vermutlichen Messfehler mit dem für diese Temperatur aus den Dampfdrucken der reinen Komponente folgenden δ_0 -Werten übereinstimmen.

Es fällt auf, dass die für 40° und für 70° erhaltenen Geraden praktisch genommen parallel zueinander laufen. Nach Gleichung (19a) besagt dies, dass ϑQ^* und damit die freien Energien der Vermischung eines halben Mols der einen mit einem halben Mol der andern Komponente und damit vermutlich auch die Gesamtenergien der Vermischung für die beiden Temperaturen praktisch genommen übereinstimmen. ϑQ^* ist somit für solche Systeme von der Temperatur nur wenig abhängig, eine Feststellung, die auf Grund der Theorie der Dispersionswechselwirkung verständlich erscheint.

¹⁾ *G. Scatchard, S. E. Wood & J. M. Mochel*, Am. Soc. **62**, 712 (1940).

²⁾ *J. v. Zavidsky*, Z. physik. Ch. **35**, 129 (1900).

Interessant ist es, in diesem Zusammenhange den Grund für das Auftreten und Nichtauftreten von Azeotropie beim Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff festzustellen. Die für $t = 40^\circ$ geltende Gerade würde die Abszissenachse in Fig. 2 ungefähr bei $A = 1,15$ schneiden, so dass es hier keine Azeotropie gibt, während die für 70° geltende Gerade ein azeotropes Gemisch mit $\gamma_{az} = 0,98$ erwarten lässt. Bei 80° würde entsprechend $\gamma_{az} \approx 0,95$ zu erwarten sein. Nach Literaturangaben, sowie auch nach unveröffentlichten, von Herrn Dr. P. Baertschi gemachten Beobachtungen trifft dies tatsächlich zu. In der Nähe von 80° , bzw. bei Atmosphärendruck ist die Siedetemperatur von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ungefähr gleich 80° , deren Differenz $\Delta T_s \approx 3^\circ$.

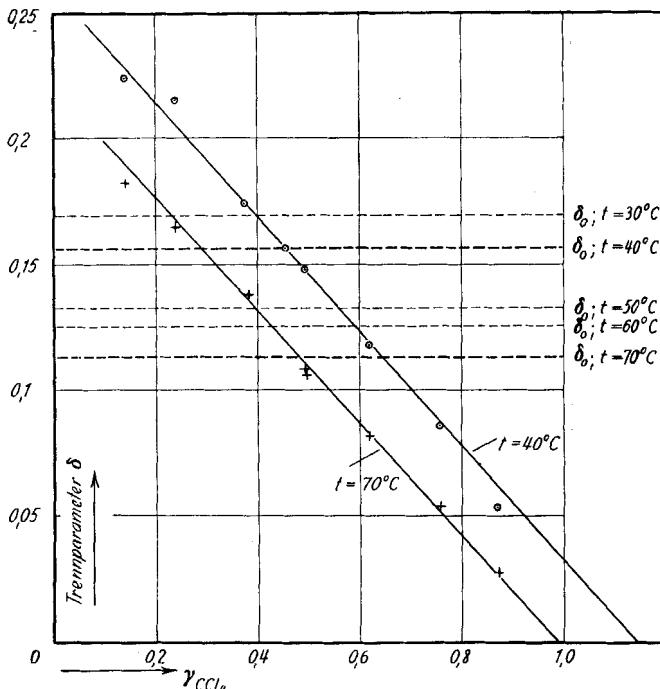


Fig. 2.

Trennparameter δ (als Ordinate) für Gemische aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, zusammengestellt auf Grund von Messungen von Scatchard, Wood & Mochel. Abszisse: relative molare Konzentration der leichter flüchtigen Komponente (CCl_4). ○ für $t = 40^\circ$; + für $t = 70^\circ$. Die aus Dampfdrucksmessungen der reinen Komponenten bei 30, 40, 50, 60 und 70° sich ergebenden δ_0 -Werte (Gleichung 15b) sind durch gestrichelte Horizontale wiedergegeben.

Es ist interessant, hieraus und aus der Angabe $\gamma_{az} = 0,95$ mit Hilfe von Gl. (23) die Differenz zwischen der Siedetemperatur von CCl_4 und der des azeotropen Gemisches anzugeben. Man findet durch Einsetzen in (23)

$$T_s - T_{az} = 3 \cdot \frac{0,05^2}{0,9} \approx 0,01^\circ. \quad (26a)$$

Es ist dies eine Differenz, deren Messung besondere Vorkehrungen erfordern dürfte.

Die Trennstufenzahl n_{eff} , welche benötigt wird, um im Falle eines Gemisches von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ausgehend von einer Ausgangskonzentration γ_0 an CCl_4 eine Endkonzentration γ_e an CCl_4 zu erreichen, kann für die Temperatur 40° aus

Fig. 3 und für $t = 70^\circ$ aus Fig. 4 entnommen werden. Um dies zu ermöglichen, ist in beiden Fig. γ_{CCl_4} als Abszisse aufgetragen. Die zu den Abzissenwerten γ gehörigen Werte

$$N(\gamma) = \frac{1}{\delta_0} \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} \quad (27)$$

sind als punktierte Kurven in Fig. 3 und 4 eingetragen, wobei im Falle von Fig. 3 ($t = 40^\circ$) $\delta_0 = 0,147$ und im Falle von Fig. 4 ($t = 70^\circ$) $\delta_0 = 0,109$ gesetzt ist. Diese δ_0 -Werte ergeben sich als wahrscheinlichste Werte von δ_0 aus Fig. 2 [Ordinatenwert der für $t = 40$ bzw. 70° geltenden Kurve an der Stelle $\gamma = 0,5$]. Aus den punktierten

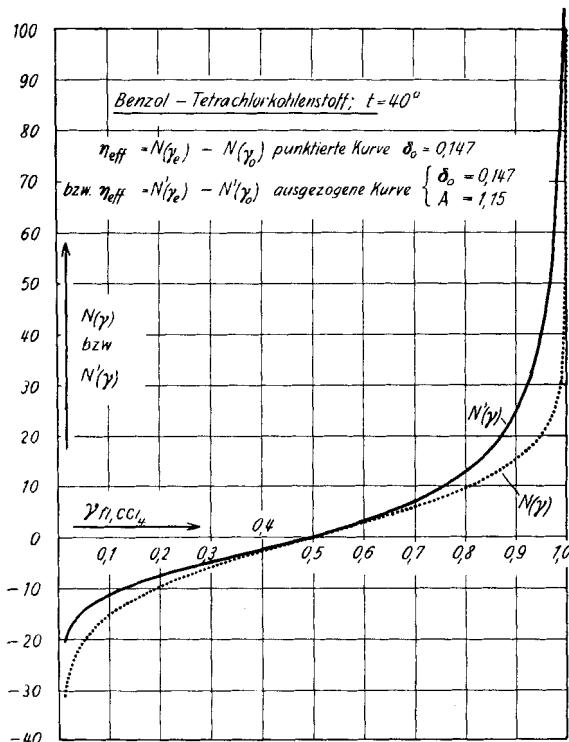


Fig. 3.

$$\text{Ordinate: } N(\gamma) \equiv \frac{1}{\delta_0} \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} \quad (\text{punktierter Kurve})$$

bzw.

$$N(\gamma) \equiv \frac{1}{\delta_0} \frac{2A-1}{2(1-A)} \left[\frac{1}{A} \ln \frac{\gamma}{A-\gamma} - \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} \right] - \frac{1}{\delta_0} \frac{2A-1}{2(1-A)} \left(\frac{1}{A} \ln \frac{0,5}{A-0,5} - \ln \frac{0,5}{1-0,5} \right)$$

(ausgezogene Kurve) für $\delta_0 = 0,147$; $A = 1,15$. Die Zahlenwerte dieser Konstanten entsprechen einem Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 40° . Als Abszisse ist der Molenbruch γ_{CCl_4} der leichten Komponente (CCl_4) in der Flüssigkeit aufgetragen. Die aus den Ordinatenwerten der punktierten Kurven gebildete Differenz $N(\gamma_e) - N(\gamma_0)$ ist die Trennstufenzahl, welche für den Übergang von γ_0 auf γ_e bei Vorliegen eines athermischen Gemisches erforderlich wäre, und die aus den Ordinatenwerten der ausgezogenen Kurven gebildete Differenz $N'(\gamma_e) - N'(\gamma_0)$ die Trennstufenzahl, welche sich für denselben Übergang beim selben δ_0 -Wert unter Berücksichtigung eines A -Wertes von 1,15 ergibt.

Kurven von Fig. 3 und 4 kann man die Trennstufenzahl n_{eff} erhalten, welche bei einem athermischen Gemisch, welches einen für alle γ_{fl} gleichen Trennparameter δ_0 besitzt, auftreten würden [Gleichung (25b)]. Man hat zu diesem Zwecke die Ordinatenwerte der punktierten Kurven, welche zu γ_e einerseits, γ_0 anderseits gehören, festzustellen und von einander zu subtrahieren. Die Differenz $N(\gamma_e)$ und $N(\gamma_0)$ dieser Ordinatenwerte gibt tatsächlich nach (25b) die für das athermische Gemisch und den Trennparameter δ_0 für den Übergang von γ_0 auf γ_e aufzuwendende Trennstufenzahl; in Formeln:

$$n_{\text{eff}} = N(\gamma_e) - N(\gamma_0). \quad (27a)$$

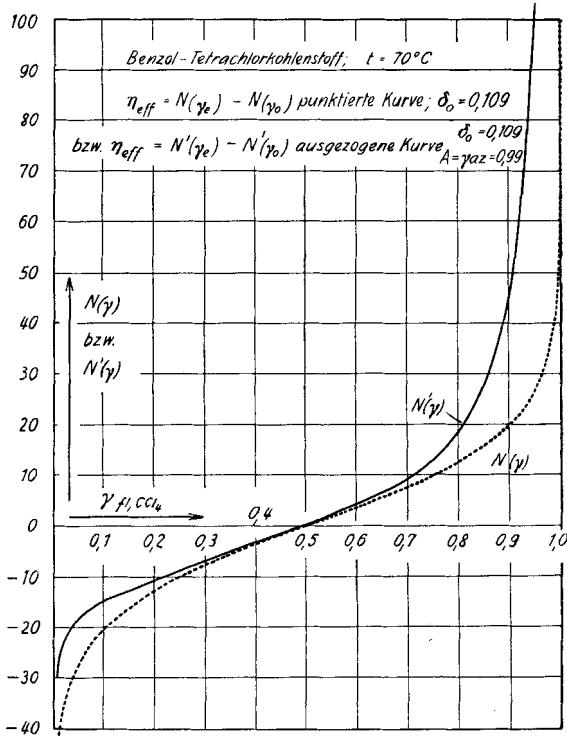


Fig. 4.

$$\text{Ordinate: } N(\gamma) \equiv \frac{1}{\delta_0} \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} \quad (\text{punktierte Kurve})$$

bzw.

$$N'(\gamma) \equiv \frac{1}{\delta_0} \frac{2A-1}{2(1-A)} \left[\frac{1}{A} \ln \frac{\gamma}{A-\gamma} - \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} - \frac{1}{A} \ln \frac{0,5}{A-0,5} \right]$$

(ausgezogene Kurve) für $\delta_0 = 0,109$; $A = 0,990$. Die Zahlenwerte dieser Konstanten entsprechen einem Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 70°. Als Abszisse ist der Molenbruch γ_{CCl_4} der leichtflüchtigen Komponente (CCl_4) in der Flüssigkeit aufgetragen. Die aus den Ordinatenwerten der punktierten Kurven gebildete Differenz $N(\gamma_e) - N(\gamma_0)$ ist die Trennstufenzahl, welche für den Übergang von γ_0 auf γ_e bei Vorliegen eines athermischen Gemisches erforderlich wäre. Die aus den Ordinatenwerten der ausgezogenen Kurven gebildete Differenz $N'(\gamma_e) - N'(\gamma_0)$ ist die Trennstufenzahl, welche sich für denselben Übergang beim selben δ_0 -Wert unter Berücksichtigung eines A-Wertes von $A = \gamma_{\text{az}} = 0,990$ ergibt.

Im Falle von Fig. 3 hat man beispielsweise für den Übergang von $\gamma_0 = 0,2$ auf $\gamma_e = 0,9$ im athermischen Falle $n_{eff} = 15,0 - (-9,5) = 24,5$.

Als ausgezogene Kurve sind in Fig. 3 und 4 die zu den Abszissenwerten γ_{11} gehörigen Werte von

$$N'(\gamma) = \frac{1}{\delta_0} \frac{2A-1}{2(1-A)} \left[\frac{1}{A} \ln \frac{\gamma}{A-\gamma} - \ln \frac{\gamma}{1-\gamma} - \frac{1}{A} \ln \frac{0,5}{A-0,5} \right] \quad (28)$$

aufgetragen. Für $t = 40^\circ$ ist $A = 1,15$ und $\delta_0 = 0,147$ gesetzt [Fig. 2], für $t = 70^\circ$ $\delta_0 = 0,109$ (wie vorhin) und $A = 0,990$. Man bemerkt, dass nach (25f) analog zu (27a)

$$n_{eff} = N'(\gamma_e) - N'(\gamma_0) \quad (28a)$$

ist. Man findet daher die Anzahl von Trennstufen, welche für den Übergang von γ_0 auf γ_e im nichtathermischen Falle notwendig ist, indem man die zu γ_e und γ_0 gehörenden Ordinatenwerte der ausgezogenen Kurven von Fig. 3 und 4 feststellt und voneinander subtrahiert. Im Falle von Fig. 3 hätte man beispielsweise für den Übergang von $\gamma_0 = 0,2$ auf $\gamma_e = 0,9$ im nichtathermischen Fall $n_{eff} = 24,7 - (-7,7) = 32,4$.

Die punktierten und ausgezogenen Kurven in Fig. 3 gelten, wie nochmals betont sei, bei Zugrundelegung desselben δ_0 -Wertes; nur gibt die punktierte Kurve bzw. die Differenz $N(\gamma_e) - N(\gamma_0)$ die n_{eff} -Werte für den athermischen Fall ($A = \infty$), die ausgezogene Kurve die n_{eff} -Werte für dasselbe δ_0 , aber mit dem Wert $A = 1,15$. Entsprechendes gilt für Fig. 4.

Der Unterschied zwischen den ausgezogenen und punktierten Kurven in Fig. 3 und 4 gibt also je ein Bild für den Einfluss der zusätzlichen freien Energie der Vermischung auf die für den Übergang von γ_0 auf γ_e benötigten Trennstufenzahlen.

Trotzdem der Trennparameter δ nach Fig. 2 für gewisse γ -Werte von δ_0 stark abweicht, erkennt man aus Fig. 3 und 4, dass die Unterschiede zwischen den n_{eff} -Werten, die sich aus den ausgezogenen Kurven einerseits und aus den punktierten anderseits ergeben, insbesondere für Übergänge von $\gamma_0 = 0,5 - \alpha$ zu $\gamma_e = 0,5 + \alpha$ [für symmetrische Übergänge] bei relativ kleinen Werten von α nicht erheblich sind. Anderseits zeigt der Vergleich von Fig. 3 mit Fig. 4, dass diese Unterschiede, wenn man in die Nähe von γ_{az} kommt, also bei grossen γ -Werten in Fig. 4, sehr gross werden.

Zusammenfassung.

Vor einiger Zeit durchgeführte Betrachtungen über die in binären Mischungen nichtpolarer Flüssigkeiten wirksamen *van der Waals'*-schen Kräfte hatten gezeigt, dass bei der Vermischung solcher Flüssigkeiten stets eine negative Wärmetönung auftritt. Es wird gezeigt, dass das Auftreten von Azeotropie, welches bei solchen Gemischen häufig, ja fast immer beobachtet wird, nicht nur formal thermodynamisch, sondern auch qualitativ durch die Diskussion dieser Kräfte verständlich wird.

Für den Fall regulärer Systeme (bei welchen der Absolutbetrag der Mischungswärme klein ist) ergibt sich ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Differenz ΔT_s der Siedetemperaturen der reinen Komponenten, der Zusammensetzung γ_{az} des azeotropen Gemisches und der Differenz $T_s - T_{s,az}$ der Siedetemperaturen der leichtflüchtigen Komponente einerseits, des azeotropen Gemisches anderseits, indem

$$T_s - T_{s,az} = \Delta T_s \frac{(\gamma_{az} - 1)^2}{2\gamma_{az} - 1}$$

wird.

Es lässt sich ausserdem (für den Fall regulärer Systeme) die Grösse des Trennparameters δ aus der Siedepunktsdifferenz ΔT_s der Komponenten und γ_{az} für beliebige Mischungsverhältnisse der Komponenten angeben. Die erhaltene Beziehung wird auf Grund von Angaben aus der Literatur für das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff innerhalb der Messgenauigkeit der Versuche bestätigt.

Auf Grund der Beziehungen, durch welche die Grösse des Trennparameters als Funktion der Zusammensetzung des Gemisches festgelegt wird, kann die Anzahl der Trennstufen, welche bei regulären Gemischen mit oder ohne Azeotropie erforderlich sind, um von einer Ausgangskonzentration γ_0 auf eine gewünschte Endkonzentration γ_e zu gelangen, in geschlossener Form angegeben werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

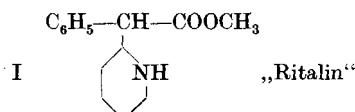
188. Über die Darstellung von Pyridyl- und Piperidyl-aryl-acetonitrilen und einigen Umwandlungsprodukten (III. Teil)

von K. Scholz und L. Panizzon.

(1. VII. 54).

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ wurde über die Darstellung von solchen Aryl-pyridyl- und Aryl-piperidyl-essigsäure-Derivaten berichtet, in denen der Pyridyl- bzw. Piperidyl-Rest in 2- oder 4-Stellung substituiert ist. Aus äusseren Gründen ist die Veröffentlichung weiterer Ergebnisse von Arbeiten, die sich mit ähnlichen, insbesondere mit den entsprechenden, in 3-Stellung substituierten Pyridyl- bzw. Piperidyl-Derivaten befassen, bisher unterblieben.

Nachdem nun eine bereits in der ersten Mitteilung beschriebene Verbindung, der Phenyl-piperidyl-(2)-essigsäure-methylester (I),



als zentral erregend wirkende Substanz Eingang in die Therapie gefunden hat²⁾, möchten wir die weiteren, auf diesem Gebiet erzielten experimentellen Ergebnisse noch bekanntgeben.

In der vorliegenden Arbeit werden einerseits analoge Verbindungen beschrieben, deren Pyridin- bzw. Piperidinring in 3-Stellung kondensiert ist, anderseits solche vom Typus I, deren heterocyclischer Ring durch eine veresterte Carboxyl-Gruppe substituiert ist.

¹⁾ L. Panizzon, Helv. **27**, 1748 (1944) (I. Teil), und **29**, 324 (1946) (II. Teil).

²⁾ Sie ist auch Bestandteil des antiallergischen Stimulans „Plimasin“.