

**Die Phasengleichgewichte
dampfförmig-flüssig der Systeme
Benzol-Essigsäure und n-Heptan-Essigsäure
bei 20,0 °C**

Von GÜNTER WERNER

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die isothermen Phasengleichgewichte der genannten Systeme mitgeteilt. Aus den Meßergebnissen werden unter Berücksichtigung der Dampfphasenassoziation der Essigsäure die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase gewonnen und diese in einen Anteil zerlegt, der von der Dimerisierung der Essigsäure in der flüssigen Phase herrührt, sowie einen Anteil, der die Wirkung anderer Wechselwirkungen in sich vereinigt.

Im Rahmen einer Untersuchung des Verhaltens binärer Gemische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel (nachfolgend mit Si-LO abgekürzt) wurden die isothermen Phasengleichgewichte dampfförmig-flüssig der Systeme Benzol-Essigsäure und n-Heptan-Essigsäure bei 20,0 °C vermessen.

Substanzen

Folgende Substanzen wurden verwendet:

Benzol (Kurzbezeichnung S 1): „Benzol zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung“ vom VEB Berlin-Chemie wurde mehrmals mit konz. H_2SO_4 und anschließend mit 10proz. Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und in einer 40-Boden-Kolonne beim Rücklauf 10:1 destilliert. Die Mittelfraktionen wurden über Natrium aufbewahrt und rasch verbraucht. ($n_D^{20} = 1,5011$; $d^{20} = 0,8786 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $P_{OS1}^{20} = 75,2 \text{ Torr}$; $F.p. = 5,50^\circ\text{C}$.)

n-Heptan (Kurzbezeichnung S 2): Ein Produkt vom VEB Synthesewerk Schwarzheide wurde in einer 40-Boden-Kolonne beim Rücklauf 10:1 destilliert. Die Mittelfraktionen wurden über Natrium aufbewahrt. Eine gaschromatographische Reinheitsuntersuchung zeigte einen Gehalt von

etwa 2% Isomeren an. ($n_D^{20} = 1,3881$; $d^{20} = 0,6836 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $P_{\text{OS}_2}^{20} = 35,45 \text{ Torr.}$)

Essigsäure (Kurzbezeichnung LO): „Essigsäure chemisch rein“ vom VEB Bunawerke Schkopau (Fp. 16,4 °C) wurde zweimal in einer 40-Boden-Kolonne destilliert, wobei jedesmal je 25% als Vor- bzw. Nachlauf verworfen wurden. Die Mittelfraktionen der zweiten Destillation wurden durch dreimaliges Ausfrieren weiter gereinigt. ($n_D^{20} = 1,3720$; $P_{\text{OLO}}^{20} = 11,8 \text{ Torr}$; Fp. = 16,6 °C.)

Durchführung der Messung

Zur Bestimmung der Gleichgewichte diente eine Umlaufapparatur G 10 nach SCHUBERTH, wie sie bei¹⁾ beschrieben ist. Der Dampfdruck wurde mit einem offenen, temperierbaren Manometer, gefüllt mit Dibutylphthalat, gemessen, an dessen eine Seite als Vergleichsvakuum das Vakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe gelegt wurde. Die damit erreichbare Genauigkeit der Druckmessung betrug $\Delta P = \pm 0,1 \text{ Torr}$.

Die Analyse der binären Gemische erfolgte im System Benzol-Essigsäure refraktometrisch mit einer Genauigkeit von $\Delta x_k = \pm 0,002$, im System n-Heptan-Essigsäure durch Titration der Essigsäure mit n/20 NaOH mit einer Genauigkeit von $\Delta x_k = \pm 0,003$.

Die Meßergebnisse für das System Benzol-Essigsäure enthält Tab. 1, für das System n-Heptan-Essigsäure Tab. 2.

Im System Benzol-Essigsäure tritt kein Azeotrop auf. Auch bei 25 °C²⁾ und bei 49,99 °C³⁾ konnte kein Azeotrop festgestellt werden, jedoch bei 80,05 °C⁴⁾. Im System

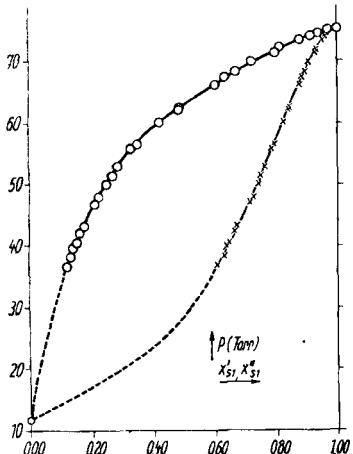


Abb. 1. Die Dampfdruckkurven bei 20,0 °C für das System Benzol-Essigsäure. $\circ - \circ$: $P = f(x'_S1)$; $\times - \times$: $P = f(x''_S1)$

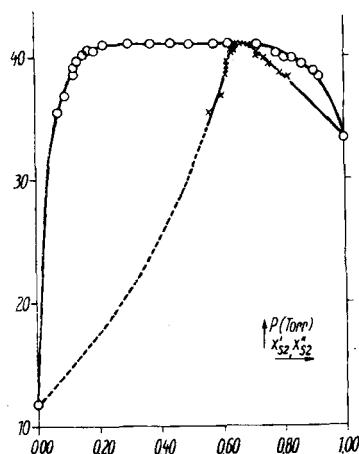


Abb. 2. Die Dampfdruckkurven bei 20,0 °C für das System n-Heptan-Essigsäure. $\circ - \circ$: $P = f(x'_S2)$; $\times - \times$: $P = f(x''_S2)$

¹⁾ H. SCHUBERTH, Z. Chem. 1, 312 (1961).

²⁾ F. HOVORKA u. D. DREISBACH, J. Amer. chem. Soc. 56, 1664 (1934).

³⁾ J. ZAWIDZKI, Z. physik. Chem. 35, 129 (1900).

⁴⁾ LECAT, "Tables azéotropiques", Brussels, 1949.

Tabelle 1
Phasengleichgewichtsdaten für das System Benzol – Essigsäure [S1 – LO] bei 20,0 °C

x_{S1}	x'_{S1}	P	$\lg Z_{S1}$	$\lg Z_{LO}$	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{LO}$	$\lg I_{S1}$	$\lg I_{LO}$	$\lg \gamma'_{S1}$	$\lg \gamma'_{LO}$
0,124	0,608	36,9	0,0839	0,0981 – 1	0,4652	0,0117	0,2462	0,0053	0,2190	0,0084
0,136	0,631	38,4	0,0784	0,0994 – 1	0,4530	0,0089	0,2417	0,0040	0,2113	0,0049
0,146	0,640	40,0	0,0764	0,0950 – 1	0,4440	0,0166	0,2279	0,0046	0,2061	0,0120
0,155	0,648	40,7	0,0744	0,0941 – 1	0,4291	0,0180	0,2245	0,0052	0,1946	0,0128
0,166	0,664	42,2	0,0707	0,0943 – 1	0,4239	0,0204	0,2205	0,0060	0,1934	0,0144
0,176	0,671	43,3	0,0691	0,0934 – 1	0,4131	0,0288	0,2268	0,0067	0,1863	0,0191
0,216	0,714	47,2	0,0592	0,0992 – 1	0,3761	0,0288	0,2124	0,0103	0,1637	0,0195
0,223	0,726	48,0	0,0564	0,1031 – 1	0,3740	0,0262	0,2096	0,0109	0,1644	0,0153
0,251	0,743	50,2	0,0526	0,1049 – 1	0,3484	0,0358	0,2002	0,0140	0,1482	0,0218
0,270	0,750	51,5	0,0510	0,1046 – 1	0,3303	0,0456	0,1938	0,0163	0,1365	0,0293
0,288	0,765	53,0	0,0477	0,1095 – 1	0,3200	0,0470	0,1878	0,0186	0,1322	0,0284
0,333	0,787	56,0	0,0428	0,1168 – 1	0,2883	0,0639	0,1730	0,0282	0,1153	0,0377
0,350	0,795	56,7	0,0411	0,1201 – 1	0,2747	0,0671	0,1675	0,0281	0,1072	0,0390
0,422	0,826	60,2	0,0343	0,1376 – 1	0,2294	0,0905	0,1452	0,0421	0,0842	0,0484
0,485	0,843	62,5	0,0307	0,1439 – 1	0,1904	0,1235	0,1266	0,0556	0,0638	0,0659
0,486	0,843	62,6	0,0307	0,1439 – 1	0,1902	0,1251	0,1263	0,0558	0,0639	0,0673
0,607	0,880	66,4	0,0228	0,1865 – 1	0,1301	0,1833	0,0908	0,0986	0,0393	0,0897
0,638	0,888	67,6	0,0212	0,1958 – 1	0,1185	0,2109	0,0846	0,1121	0,0339	0,0988
0,671	0,898	68,4	0,0191	0,2110 – 1	0,1045	0,2335	0,0760	0,1283	0,0285	0,1052
0,722	0,909	69,8	0,0169	0,2284 – 1	0,0845	0,2819	0,0632	0,1579	0,0213	0,1240
0,802	0,932	71,4	0,0122	0,2786 – 1	0,0549	0,3028	0,0438	0,2207	0,0111	0,1421
0,809	0,934	71,8	0,0118	0,2832 – 1	0,0541	0,3724	0,0421	0,2275	0,0120	0,1449
0,880	0,954	73,4	0,0079	0,3463 – 1	0,0324	0,4902	0,0257	0,3182	0,0067	0,1720
0,919	0,965	74,0	0,0058	0,3982 – 1	0,0200	0,5946	0,0170	0,3971	0,0030	0,1975
0,935	0,971	74,3	0,0046	0,4286 – 1	0,0158	0,6438	0,0135	0,4418	0,0023	0,2010
0,970	0,984	74,9	0,0023	0,5320 – 1	0,0068	0,8429	0,0060	0,5999	0,0008	0,2430

Tabelle 2
Phasengleichgewichtsdaten für das System n-Heptan-Essigsäure (S2-LO) bei 20,0 °C

x'_{S2}	x''_{S2}	P	$\lg Z_{\text{S2}}$	$\lg Z_{\text{LO}}$	$\lg f'_{\text{S2}}$	$\lg f'_{\text{LO}}$	$\lg T_{\text{S2}}$	$\lg T_{\text{LO}}$	$\lg \gamma'_{\text{S2}}$	$\lg \gamma'_{\text{LO}}$
0,072	0,561	35,5	0,0958	0,0888-1	0,9880	0,0044	0,2704	0,0011	0,7196	0,0033
0,094	0,602	36,9	0,0854	0,0956-1	0,9093	0,0058	0,2615	0,0019	0,6478	0,0039
0,121	0,616	38,6	0,0822	0,0920-1	0,8259	0,0093	0,2510	0,0031	0,5749	0,0062
0,125	0,621	39,3	0,0810	0,0904-1	0,8219	0,0118	0,2495	0,0032	0,5724	0,0086
0,134	0,620	39,7	0,0813	0,0879-1	0,7958	0,0194	0,2460	0,0039	0,5498	0,0155
0,155	0,638	40,3	0,0769	0,0925-1	0,7471	0,0200	0,2381	0,0052	0,5090	0,0148
0,175	0,636	40,5	0,0774	0,0906-1	0,6957	0,0331	0,2306	0,0066	0,4651	0,0265
0,191	0,648	40,6	0,0744	0,0954-1	0,6639	0,0329	0,2246	0,0080	0,4393	0,0249
0,222	0,650	41,0	0,0745	0,0931-1	0,6042	0,0494	0,2236	0,0109	0,3806	0,0385
0,304	0,653	41,2	0,0733	0,0948-1	0,4706	0,0977	0,1856	0,0210	0,2850	0,0867
0,375	0,648	41,2	0,0745	0,0931-1	0,3773	0,1491	0,1625	0,0329	0,2148	0,1162
0,442	0,655	41,2	0,0738	0,0957-1	0,2860	0,1922	0,1417	0,0471	0,1443	0,1451
0,501	0,650	41,0	0,0740	0,0844-1	0,2502	0,2476	0,1244	0,0626	0,1258	0,1850
0,581	0,660	41,1	0,0716	0,0985-1	0,1918	0,3120	0,1018	0,0892	0,0900	0,2229
0,627	0,669	41,1	0,0696	0,1028-1	0,1619	0,3552	0,0895	0,1083	0,0724	0,2469
0,721	0,692	40,9	0,0638	0,1335-1	0,1081	0,4785	0,0650	0,1590	0,0431	0,3195
0,786	0,718	40,3	0,0576	0,1333-1	0,0740	0,5488	0,0490	0,2085	0,0250	0,3403
0,806	0,718	40,1	0,0619	0,1343-1	0,0652	0,5902	0,0441	0,2273	0,0211	0,3629
0,837	0,742	39,8	0,0520	0,1509-1	0,0499	0,6406	0,0367	0,2614	0,0132	0,3792
0,865	0,756	39,4	0,0487	0,1625-1	0,0361	0,7055	0,0302	0,2990	0,0059	0,4065
0,906	0,793	38,7	0,0404	0,1949-1	0,0206	0,8157	0,0208	0,3727	0,0001	0,4430
0,916	0,819	38,4	0,0346	0,2200-1	0,0207	0,8281	0,0186	0,3960	0,0021	0,4321

n-Heptan – Essigsäure wurde ein Azeotrop bei 20,0 °C ermittelt:

$$x'_{\text{S}2} = x''_{\text{S}2} = 0,681 \pm 0,005; P = 41,2 \pm 0,2 \text{ Torr.}$$

Mit steigender Temperatur wandert es zu kleineren Heptankonzentrationen und hat bei 91,80 °C die Werte:

$$x'_{\text{S}2} = x''_{\text{S}2} = 0,551; P = 760 \text{ Torr.}$$

Auswertung der Messung

a) Berücksichtigung der Dampfphasenassoziation

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gemäß

$$f'_k = \frac{x''_k \cdot P}{x'_k \cdot P_{\text{Ok}}} \quad (1)$$

führt zu thermodynamisch inkonsistenten Ergebnissen. Zur Gewinnung konsistenter Ergebnisse muß die Assoziation des Essigsäuredampfes berücksichtigt werden. Diese Assoziation wurde von zahlreichen Autoren untersucht, insbesondere durch Messung der Dampfdichte^{6–10}) sowie mit Hilfe der IR-Spektroskopie¹¹). Dabei wurde von einigen Autoren gefunden, daß die Assoziation nur bis zu Dimeren führt⁸)¹¹), während andere zusätzlich die Bildung von Trimeren⁷)⁹)¹⁰) oder Tetrameren⁶) annehmen. Es wurden einige Methoden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Dampfphasenassoziation entwickelt. Wird lediglich eine Dimerisierung angenommen, so ist die Methode von MAREK¹²)¹³) besonders geeignet. Soll eine Di- und Trimerisierung berücksichtigt werden, so kann die von HANSEN, MILLER und CHRISTIAN¹⁴) vorgeschlagene Methode verwendet werden, die für den Fall von alleiniger Dimerisierung in die Methode von MAREK übergeht. Im vorliegenden Falt wird angenommen, daß die Assoziation nur bis zu Dimeren führt und die noch nicht sicher nachgewiesene Bildung höherer Assoziate vernachlässigt. Dann wird nach MAREK gesetzt

$$P \cdot x''_k \cdot Z_k \cdot z_k = P_{\text{Ok}} \cdot x'_k \cdot \Gamma_k \cdot \gamma'_k. \quad (2)$$

⁵) Z. KURTYKA, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl III **3**, 47 (1955).

⁶) H. L. RITTER u. J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **67**, 757 (1954).

⁷) E. W. JOHNSON u. L. K. NASH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 547 (1950).

⁸) M. D. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **73**, 315 (1951).

⁹) J. MÓRCILLO u. A. PÉREZ-MASIA, An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **48**, 631 (1952), ref. Chem. Zbl. 8554 (1953).

¹⁰) A. E. POTTER, P. BINDER u. H. L. RITTER, J. physic. Chem. **59**, 250 (1955).

¹¹) W. WELTNER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3941 (1955).

¹²) J. MAREK u. G. STANDART, Collect. czechoslovak. chem. Commun. **19**, 1074 (1954).

¹³) J. MAREK, Collect. czechoslovak. chem. Commun. **20**, 1490 (1955).

¹⁴) R. S. HANSEN, F. A. MILLER u. S. D. CHRISTIAN, J. physic. Chem. **59**, 391 (1955).

Z_k und Γ_k berücksichtigen die Assoziation in der Dampf- bzw. Flüssigphase, z_k und γ'_k in den entsprechenden Phasen diejenigen Abweichungen vom idealen Verhalten, die nicht auf Assoziation beruhen. Wird gesetzt $\Gamma_k \cdot \gamma'_k = f'_k$, so können auf diesen Aktivitätskoeffizienten die üblichen Konsistenzbedingungen angewendet werden, und lediglich die Dampfphasenassoziation muß berechnet werden. Die Realgaskorrektur z_k braucht bei den niedrigen Drucken unserer Messungen nicht berücksichtigt zu werden. Der Wert der Faktoren Z_k wird berechnet gemäß:

$$Z_{LO} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K_P \cdot POLO}}{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K_P \cdot P \cdot x''_{LO} \cdot (2 - x''_{LO})}} \quad (3a)$$

$$Z_{SI} = \frac{2 [1 - x''_{LO} + \sqrt{1 + 4 \cdot K_P \cdot x''_{LO} \cdot (2 - x''_{LO}) \cdot P}]}{(2 - x''_{LO}) [1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K_P \cdot x''_{LO} \cdot (2 - x''_{LO}) \cdot P}]} \quad (3b)$$

Dabei ist

$$K_P = \frac{x''_{LO,2}}{POLO \cdot x''_{LO,1}^2} \quad (4)$$

Die Assoziationskonstante K_P hängt ab von Druck, Temperatur und den weiteren im Dampfraum vorhandenen Komponenten. Bei unserer Auswertung wurde, analog zu MAREK, angenommen, daß die Assoziation im Dampfgemisch der Assoziation des reinen Essigsäuredampfes bei dem Druck entspricht, den die Essigsäure als Partialdruck im Gemisch aufweist. Aus den Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante von⁶⁾ und⁷⁾ geht hervor, daß in dem von uns untersuchten Bereich die Druckabhängigkeit der Assoziationskonstante zu vernachlässigen ist. Es konnte darum die Assoziationskonstante für $P \rightarrow 0$ verwendet werden, die nach MAREK¹³⁾ durch

$$-\lg_{P \rightarrow 0} K_P = 10,4205 - 3166/T \quad (5)$$

wiedergegeben wird.

Für 20,0 °C ergibt sich damit $K_P = 2,395$.

Die Tab. 1 und 2 enthalten die mit dieser Konstanten nach (3a) bzw. (3b) berechneten Z_k -Werte und die damit nach (2) gewonnenen Aktivitätskoeffizienten $f'_k = \Gamma_k \gamma'_k$. Die Konsistenz dieser Werte wurde nach dem von REDLICH und KISTER¹⁵⁾ angegebenen Verfahren geprüft. Die Übereinstimmung betrug im System Benzol-Essigsäure 98%, im System n-Heptan-Essigsäure 97–98%. Die gute Erfüllung der Konsistenzbedingungen kann als Hinweis gewertet werden, daß eine Berücksichtigung allein der Dimerisierung der Essigsäure im Dampf unter Vernachlässigung einer eventuellen Tri- oder Tetramerisierung hinreicht.

¹⁵⁾ O. REDLICH, R. T. KISTER u. C. E. TURNQUIST, Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 48, Nr. 2, 49 (1952).

In beiden Systemen wurde versucht, den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten durch REDLICH-KISTER-Ansätze

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{2,3 R \cdot T} = x'_{S1} (1 - x'_{S1}) [A + B(2x'_{S1} - 1) + C(2x'_{S1} - 1)^2 + \dots] \quad (6)$$

darzustellen. Im System Benzol-Essigsäure gelang dies mit einem Ansatz mit den Konstanten

$$A_{S1} = 0,590; \quad B_{S1} = 0,085; \quad C_{S1} = 0,110; \quad D_{S1} = 0,100,$$

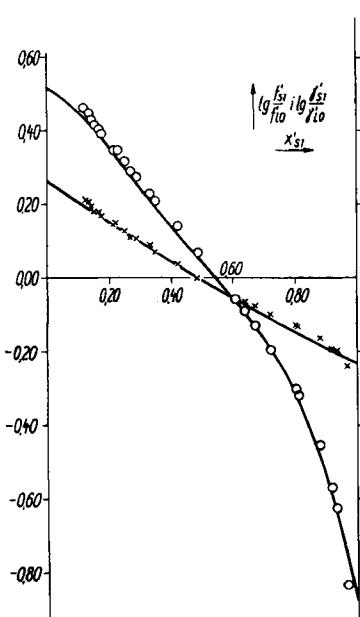


Abb. 3. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei 20,0 °C für das System Benzol-Essigsäure.

○ ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure in der flüssigen Phase.
 × mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure in der flüssigen Phase.

Ausgezogene Kurven: Mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechneter Verlauf der Aktivitätskoeffizienten

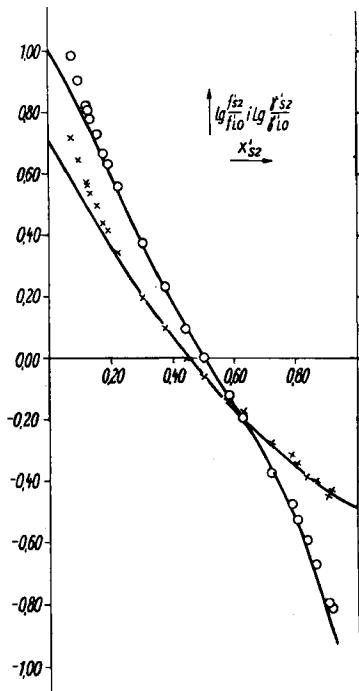


Abb. 4. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei 20,0 °C für das System n-Heptan-Essigsäure.

○ ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure in der flüssigen Phase.
 × mit der Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure in der flüssigen Phase

Ausgezogene Kurven: Mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechneter Verlauf der Aktivitätskoeffizienten

mit Abweichungen von $\pm 0,005$ für alle Konstanten. Für die isobaren Meßwerte von GARNER u. a.¹⁶⁾ erwies sich nach MAREK¹³⁾ der REDLICH-KISTER-Ansatz als nicht geeignet.

Zur angenäherten Darstellung des Verlaufs der Aktivitätskoeffizienten im System n-Heptan—Essigsäure erwies sich bereits ein PORTERScher Ansatz als hinreichend. Die Konstante ist dabei $A_{S2} = 0,990 \pm 0,005$.

Es sei darauf hingewiesen, daß ZIEBORAK und BRZOSTOWSKI¹⁷⁾ für das System n-Octan—Essigsäure ebenfalls einen symmetrischen Verlauf der Funktion $\Delta\bar{G}^E = f(x'_k)$ fanden, der, wie sie an Hand der Daten für die Azeotrope zeigten, auch für andere Systeme n-Paraffin—Essigsäure gilt. Eine gegenüber dem PORTERSchen Ansatz bessere Wiedergabe ermöglicht ein REDLICH-KISTER-Ansatz mit den Konstanten

$$A_{S2} = 0,980; \quad B_{S2} = 0,000; \quad C_{S2} = 0,170; \quad D_{S2} = 0,150.$$

Abweichung für alle Konstanten: $\pm 0,005$.

b) Berücksichtigung der Flüssigphasenassoziation

Der Ansatz von MAREK gestattet es, bei Kenntnis der Assoziationskonstante in der Flüssigkeit die Aktivitätskoeffizienten f'_k in einen Anteil Γ_k , der von der Dimerisierung einer Komponente herrührt, und einen Anteil γ'_k , der auf das Wirken anderer Kräfte zurückzuführen ist, zu zerlegen. Für die flüssige Phase ist jedoch mit Sicherheit nach verschiedenen Verfahren nachgewiesen, daß die Assoziation der Essigsäure teilweise über die Dimeren hinausgeht¹⁸⁾¹⁹⁾. Da der Anteil höherer Assoziate gering ist, kann allein die Dimerisierung berücksichtigt und der MAREKSche Ansatz verwendet werden, um einen Näherungswert für den Anteil an den Abweichungen vom idealen Verhalten zu gewinnen, der auf die Assoziation der Essigsäure zurückzuführen ist. Bei Kenntnis der Assoziationskonstante k im Kohlenwasserstoff Si

$$k_{(Si)} = \frac{x'_{L0,2}}{x'_{L0,1}} \quad (7)$$

¹⁶⁾ F. H. GARNER, S. R. M. ELLIS u. C. J. PEARCE, Chem. Eng. Sci. **3**, 48 (1954).

¹⁷⁾ K. ZIEBORAK u. W. BRZOSTOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., geol., géogr. **6**, 169 (1958).

¹⁸⁾ M. G. SESHAGWI RAO u. B. RAMACHANDRA RAO, J. sci. ind. Res. Sect. B **21**, 331 (1963); ref. Chem. Zbl. 2403 (1963).

¹⁹⁾ E. LIPPERT, Z. Elektrochem. **67**, 267 (1963).

3 J. prakt. Chem. 4. Reihe, Bd. 29.

werden die Werte Γ_k erhalten gemäß:

$$\Gamma_{LO} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4k}}{1 + \sqrt{1 + 4kx'_{LO}}(2 - x'_{LO})} \quad (8a)$$

$$\Gamma_{SI} = \frac{2[1 - x'_{LO} + \sqrt{1 + 4kx'_{LO}}(2 - x'_{LO})]}{(2 - x'_{LO})[1 + \sqrt{1 + 4kx'_{LO}}(2 - x'_{LO})]} \quad (8b)$$

Benzol-Essigsäure: Die Assoziation der Essigsäure in verdünnter benzolischer Lösung wurde untersucht durch Messung der Verteilung zwischen Benzol und Wasser²⁰⁻²⁴), mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung²³) sowie über die Polarisation²⁵). Die Werte der einzelnen Autoren für die Assoziationskonstante weichen erheblich voneinander ab, für 20,0 °C ergibt sich $1,25 \cdot 10^3 < k_{(SI)} < 5,0 \cdot 10^3$. Da bereits in relativ verdünnter Lösung die Essigsäure praktisch vollkommen assoziiert, macht sich die Unsicherheit der Assoziationskonstante nur bei der Untersuchung stark verdünnter Lösungen bemerkbar. Dieses Gebiet war jedoch infolge der Leistungsgrenzen der verwendeten Gleichgewichtsapparatur ohnehin nicht zugänglich. Die Assoziation in der flüssigen Phase wurde berechnet unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten $k_{(SI)} = 2,22 \cdot 10^3$. Die angeführten Bestimmungen der Assoziationskonstante wurden infolge der Grenzen der verwendeten Verfahren durchweg an stark verdünnten Lösungen durchgeführt. Durch spektroskopische Untersuchungen der Assoziation von Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen zeigten SZABO SARKADI und DE BOER²⁶), daß die Assoziationskonstante konzentrationsunabhängig und nur von der Temperatur abhängig ist.

Mit der oben angegebenen Konstante wurden für alle Meßwerte nach (8a) bzw. (8b) die Werte Γ_k berechnet sowie aus diesen und den Aktivitätskoeffizienten f'_k die Koeffizienten γ'_k , die einen Ausdruck für alle Abweichungen vom idealen Verhalten, die nicht auf Dimerisierung beruhen, darstellen. Die Werte sind in Tab. 1 angegeben. Die Anwendung des Konsistenztestes von REDLICH und KISTER auf den Verlauf der γ'_k -Werte ergab Übereinstimmung von 95–96%. Der Verlauf der Koeffizienten γ'_k kann durch einen PORTERSchen Ansatz mit der Konstanten $A_{SI} = 0,26$ dargestellt werden, besser durch einen REDLICH-KISTER-Ansatz mit den Konstanten

$$A_{SI} = 0,250 \pm 0,005; \quad B_{SI} = -0,015 \pm 0,005.$$

²⁰) C. P. BROWN u. A. R. MATHIESON, J. physic. Chem. **58**, 1057 (1954).

²¹) M. E. A. MOELWYN-HUGHES, J. chem. Soc. [London] **1940**, 850.

²²) M. DAVIES, P. JONES, D. PATNAIK u. M. E. A. MOELWYN-HUGHES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1249.

²³) M. DAVIES u. D. M. L. GRIFFITHS, Z. physik. Chem. (N. F.) **2**, 353 (1954).

²⁴) S. D. CHRISTIAN, H. E. AFFSPRUNG u. S. A. TAYLOR, J. physic. Chem. **67**, 187 (1963).

²⁵) H. A. POHL, M. E. HOBBS u. P. M. GROSS, J. chem. Physics **9**, 413 (1941).

²⁶) D. SZABO SARKADI u. J. H. DE BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 628 (1957).

Ein Vergleich der zur Darstellung ohne und mit Berücksichtigung der Dimerisierung nötigen REDLICH-KISTER-Konstanten zeigt, daß im System Benzol – Essigsäure die Abweichungen vom idealen Verhalten zum größeren Teil auf Dimerisierung der Essigsäure zurückzuführen sind, daß jedoch auch bei Berücksichtigung dieser Dimerisierung ein beträchtlicher Rest bleibt.

n-Heptan – Essigsäure: Die Assoziation von Essigsäure in Heptan wurde von POHL u. a.²⁵⁾ untersucht und die Assoziationskonstante bei 30 °C zu $k_{(S2)} = 2,5 \cdot 10^5$ bestimmt. DAVIES u. a.²²⁾ fanden bei 35 °C in Hexan $k_{(Hexan)} = 4,0 \cdot 10^3$. Dieser Wert ist wesentlich unsicherer als der von POHL u. a., da bei Assoziationsmessungen mit Hilfe der Verteilung ohne Berücksichtigung des Wassers in der organischen Phase zu kleine Werte gefunden werden. Es wurde der Wert von POHL verwendet. In noch stärkerem Maße als beim System Benzol – Essigsäure gilt hier, daß sich die Unsicherheit in der Assoziationskonstanten erst in dem Gebiet bemerkbar macht, in dem keine Gleichgewichte Dampf – Flüssigkeit mehr gemessen werden konnten. Die angegebene Konstante diente, analog zum System Benzol – Essigsäure, zur Berechnung von Γ_k -Werten, mit deren Hilfe aus den Aktivitätskoeffizienten f'_k die in Tab. 2 angegebenen Koeffizienten γ'_k gewonnen wurden. Auf diese Koeffizienten wurde der Konsistenztest von REDLICH und KISTER angewendet und Übereinstimmung zu 93% festgestellt. Die Wiedergabe des Verlaufs der γ'_k -Werte gelingt näherungsweise mit einem REDLICH-KISTER-Ansatz mit den Konstanten

$$A_{(S2)} = 0,600 \pm 0,005; \quad B_{(S2)} = -0,110 \pm 0,005.$$

Der Vergleich mit den Konstanten, die zur Darstellung des Verlaufs der Aktivitätskoeffizienten f'_k erforderlich sind, zeigt, daß im System n-Heptan – Essigsäure die Abweichungen vom idealen Verhalten nur zum kleineren Teil auf die Dimerisierung der Essigsäure zurückzuführen sind.

Verwendete Zeichen:

x_{S1}	Analytischer Molenbruch des Kohlenwasserstoffs
x_{LO}	Analytischer Molenbruch der Essigsäure
$x_{LO,1}$	Wahrer Molenbruch der monomeren Essigsäure
$x_{LO,2}$	Wahrer Molenbruch der dimeren Essigsäure
x'_k, x''_k	Molenbrüche der Komponente k im Dampf bzw. in der Flüssigkeit
P_{OK}	Dampfdruck der reinen Komponente k.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Dr. H. SCHUBERTH für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit besonders danken.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der org. Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn., med. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1964.