

## 17 Phasengleichgewichte reiner Stoffe

### 17.1 Dampfdruck reiner Flüssigkeiten

Nach der Gibbsschen Phasenregel gibt es für das Verdampfungsgleichgewicht reiner Flüssigkeiten einen Freiheitsgrad. Es kann daher z. B. die Temperatur vorgegeben werden und der Dampfdruck stellt sich ein. An der Funktion  $p = p(T)$  sind wir interessiert. Die graphische Darstellung  $p = p(T)$  wird als Dampfdruckkurve bezeichnet.

#### 17.1.1 Messverfahren für den Dampfdruck

a) Ist die Untersuchungstemperatur niedriger als die Raumtemperatur, so kann der Dampfdruck direkt mit einem geeigneten Druckmessgerät gemessen werden. Hierfür kommen Messgeräte in Frage, bei denen die Durchbiegung einer dünnen Metallmembran auf einen Zeiger übertragen wird. Wegen der Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften müssen derartige Druckmessgeräte bei Raumtemperatur betrieben werden.

b) Das unter a) beschriebene Verfahren kann nicht verwendet werden, wenn die Untersuchungstemperatur über Raumtemperatur liegt, da dann die Flüssigkeit in das Druckmessgerät destilliert werden würde. Mit Hilfe eines Isoteniskoprohrs ("Gleich-Druck-Seh-Rohr") und eines Kühlers kann diese Destillation verhindert werden. Zwischen der Flüssigkeit im Kolben und im Isoteniskoprohr befindet sich der reine Dampf, oberhalb des Isoteniskoprohrs wird der Dampf mit abnehmender Temperatur durch Luft ersetzt, die über ein Vakuumsystem und einen Lufteinlaß dosiert werden kann. Das partielle Vakuum wird so eingestellt, dass sich die beiden Menisken im Isoteniskoprohr in gleicher Höhe befinden. Dann stimmt der am Manometer abgelesene Druck mit dem Dampfdruck der Flüssigkeit überein. Das Verfahren ist bei Dampfdrücken bis zu einigen bar einsetzbar.

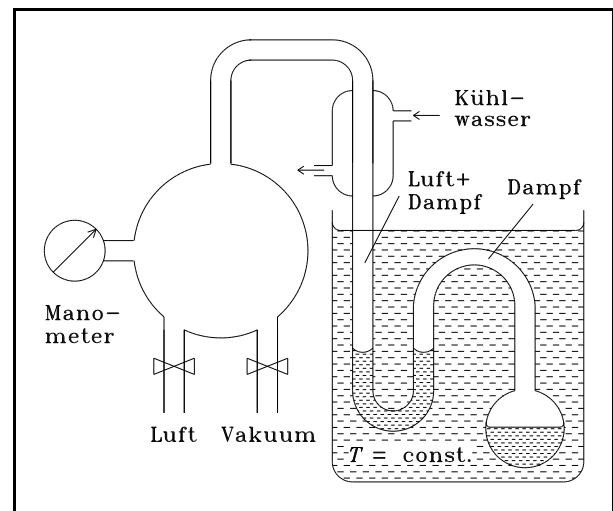


Abb. 50 Dampfdruckmessgerät mit Isoteniskoprohr

c) Bei hohen Dampfdrücken muss der Druck direkt mit geeigneten Sensoren im Autoklaven gemessen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Anzeige muss durch eine Eichung ermittelt werden.

#### 17.1.2 Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Die im Kapitel 5.3 abgeleitete Gleichgewichtsbedingung

$$\mu' = \mu'' \quad (17.1.2.1)$$

wobei  $\mu'$  die Flüssigkeit und  $\mu''$  die Dampfphase darstellen sollen, nützt für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks nicht viel. Da die Gleichheit der chemischen Potentiale nun nicht nur an einem Punkt  $p_1, T_1$ , sondern für alle  $p, T$ -Werte im Gleichgewicht erfüllt sein muss, müssen auch die Differenziale der beiden chemischen Potentiale übereinstimmen

$$d\mu' = d\mu'' \quad (17.1.2.2)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung erhält man auch formal aus Gl. (17.1.2.1) durch Bildung des totalen Differenzials. Diese Form der Gleichgewichtsbedingung oder das Analogon

$$d\left(\frac{\mu'}{T}\right) = d\left(\frac{\mu''}{T}\right) \quad (17.1.2.3)$$

werden wir bei allen Temperatur- und Druckabhängigkeiten von Gleichgewichten über Phasengrenzen hinweg verwenden.

Für den Fall des Verdampfungsgleichgewichts ergibt sich mit Gl. (17.1.2.2) und (15.1.3)

$$v' dp - s' dT = v'' dp - s'' dT \quad (17.1.2.4)$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s' - s''}{v' - v''} = \frac{\Delta S_V}{\Delta V_V} = \frac{\Delta H_V}{T \Delta V_V}} \quad (17.1.2.5)$$

Das ist die bekannte Clausius-Clapeyronsche Gleichung.  $\Delta S_V$ ,  $\Delta V_V$  und  $\Delta H_V$  sind die Verdampfungsentropie, das Verdampfungsvolumen und die Verdampfungsenthalpie.

Für die weitere Rechnung werden einige Näherungen benutzt:

- 1)  $\Delta H_V \approx f(T)$
- 2)  $\Delta V_V \approx v'$
- 3) Verwendung der Idealen Gasgleichung für die Dampfphase

Diskutieren Sie selber, unter welchen Bedingungen diese Näherungen verwendet werden dürfen.

Mit diesen Näherungen ergibt sich

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T v'} = \frac{\Delta H_V p}{RT^2} \quad (17.1.2.6)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_V}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (17.1.2.7)$$

$$\boxed{\ln p = -\frac{\Delta H_V}{RT} + C} \quad (17.1.2.8)$$

Beachten Sie die Ähnlichkeit mit der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren. Formal lässt sich Gl. (17.1.2.8) auch ableiten, indem die Verdampfung als Reaktion betrachtet ( $S_{fl.} \rightleftharpoons S_g$ , S für Substanz) und  $K_p = p_s$  beachtet wird.

Dass viele Gesetze der Thermodynamik die Struktur von Gl. (17.1.2.8) aufweisen, hängt damit zusammen, dass diese Gesetze im Endeffekt mit einem der fundamentalen Gesetze der Statistischen Thermodynamik, der Boltzmann-Verteilung, zusammenhängen.

Für die Anwendung von Gl. (17.1.2.8) gilt das bereits bei der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren Gesagte. Aus zwei  $p, T$ -Wertepaaren oder der Abb. 51 lässt sich die Verdampfungsenthalpie bestimmen:

$$\boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (17.1.2.9)$$

Entspricht einer der Punkte dem Siedepunkt bei Normaldruck, so ergibt sich

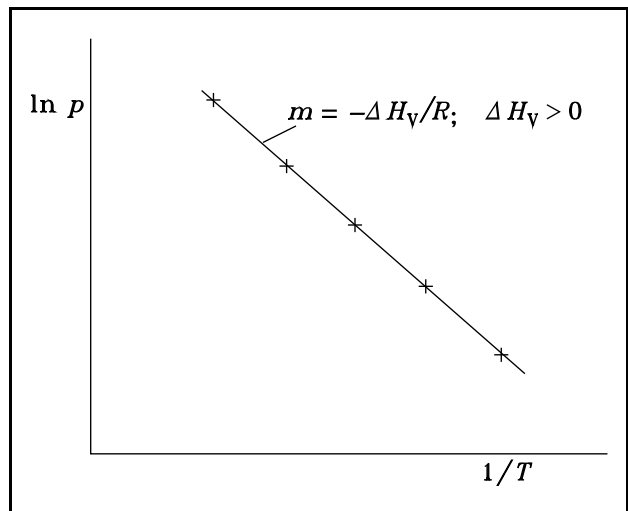


Abb. 51 Darstellung der Dampfdruckgleichung

$$\ln \frac{p}{p^\ominus} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right) \quad (17.1.2.10)$$

Die Pictet-Troutonsche Regel besagt, dass

$$\frac{\Delta H_V}{T_S} = \Delta S_V = \text{const.} \quad (17.1.2.11)$$

für nichtassoziierte Flüssigkeiten sein sollte. Der Wert der Konstante beträgt etwa  $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Entsprechend Gl. (17.1.2.10) ergibt nun die Auftragung von  $\ln(p/p^\ominus)$  gegen  $1/T$  den Achsenabschnitt  $\Delta H_V/RT_S$  für  $1/T=0$ . Dieser Achsenabschnitt sollte daher nach der Pictet-Troutonschen Regel für alle nicht assoziierten Flüssigkeiten identisch sein. Das Experiment zeigt, dass dieses mit mäßiger Genauigkeit und bei assoziierten Flüssigkeiten nur schlecht stimmt.

### 17.2 Dampfdruck reiner Festkörper

Für dieses Sublimationsgleichgewicht können die Gleichungen des vorherigen Kapitels übernommen werden. Es gilt:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{Su}}{RT} + C \quad (17.2.1)$$

Die unter den Punkten 2) und 3) angegebenen Näherungen sollten bei diesem Gleichgewicht i. a. sogar besser als beim Verdampfungsgleichgewicht erfüllt sein.

### 17.3 Schmelzgleichgewicht reiner Stoffe

Auch für dieses Gleichgewicht darf die Ableitung aus Kap. 17.1.2 bis zur Clausius-Clapeyronschen Gleichung beibehalten werden

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_S}{T \Delta V_S} \quad (17.3.1)$$

Die weiteren Schritte in Kap. 17.1.2 sind hier nicht mehr möglich, da keine Gasphase vorliegt. Die exakt gültige Gl. (17.3.1) gestattet immerhin von den drei Größen  $dp/dT$ ,  $\Delta H_S$  und  $\Delta V_S$  eine Größe zu bestimmen, wenn zwei bekannt sind. Insbesondere lässt sich das Vorzeichen der Steigung  $dp/dT$  vorhersagen.  $\Delta H_S$  ist immer positiv.  $\Delta V_S$  ist i. a. positiv. Daher folgt i. a.  $dp/dT > 0$ . In wenigen Fällen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ , Bi) liegt der Fall wegen  $\Delta V_S < 0$  umgekehrt.

### 17.4 Umwandlung fester bzw. flüssiger Modifikationen

Auch für die Umwandlung fester Modifikationen (z. B.  $S_{rh} \rightleftharpoons S_m$ ) und flüssiger Modifikationen (nematisch  $\rightleftharpoons$  isotrop flüssig) lässt sich analog zu Gl. (17.3.1)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_U}{T \Delta V_U} \quad (17.4.1)$$

verwenden.

### 17.5 Zustandsdiagramme reiner Stoffe

Die in den Kap. 17.1 – 17.4 dargelegte Theorie und die Gibbs'sche Phasenregel lassen eine vollständige Beschreibung der Zustandsdiagramme reiner Stoffe zu. In einem  $p, T$ -Diagramm (Abb. 52) gibt es:

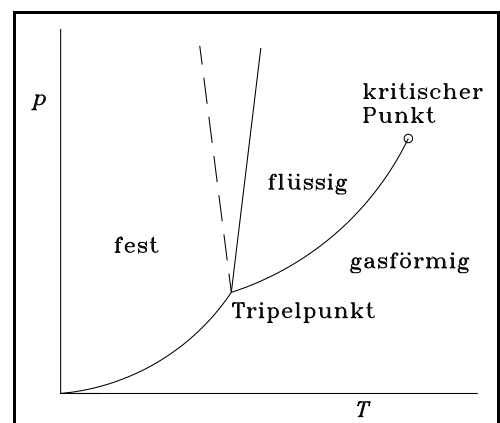


Abb. 52 Zustandsdiagramm

- 1) Bereiche mit einer Phase und  $F = 2$ ,
- 2) Gleichgewichte zwischen zwei Phasen mit  $F = 1$  und
- 3) Gleichgewichte zwischen drei Phasen (Tripelpunkte) mit  $F = 0$ .

Die Bereiche mit einer Phase werden durch die Linien, die Zweiphasengleichgewichte beschreiben, getrennt. Drei Linien mit Zweiphasengleichgewichten enden jeweils in einem Tripelpunkt. Gibt es jeweils nur eine feste, flüssige und gasförmige Phase, so können nur zwei Typen von Zustandsdiagrammen entstehen: Wegen der möglichen unterschiedlichen Vorzeichen von  $\Delta V_s$  kann es für das Schmelzgleichgewicht sowohl positive (häufiger) als auch negative Steigungen (z. B.  $H_2O$ , Bi) geben. Während bis heute mit den höchsten erzeugbaren Drücken kein Ende der Schmelzdruckkurve festgestellt werden konnte, enden alle Verdampfungs-gleichgewichtskurven am kritischen Punkt bei mäßigen Drücken. Die folgende Tabelle enthält einige Daten über Tripelpunkte und kritische Punkte.

Tab. 17.5.1 Tripelpunkte und kritische Punkte einiger Stoffe

Stoff	Tripelpunkt		kritischer Punkt	
	$T_T/K$	$p_T/\text{bar}$	$T_k/K$	$p_k/\text{bar}$
He	-	-	5,3	2,26
Ne	24,563	0,4339	44,4	26,54
$H_2$	13,958	0,07193	33,24	12,96
$N_2$	63,146	0,12526	126,20	34,00
$O_2$	54,361	0,00147	154,576	50,43
$H_2O$	273,16	0,006	647,25	218,3
$CO_2$	216,579	5,185	304,25	73,825
$CH_4$	90,685	0,117	190,555	45,95

Beim Helium gibt es keinen Tripelpunkt mit den Phasen fest, flüssig und gasförmig, da bei tiefen Temperaturen eine weitere flüssige Phase (He-II) entsteht. Diese kann bei 1 bar bis 0 K abgekühlt werden. Festes Helium entsteht erst oberhalb von 25 bar bei Temperaturen unter 2 K.

Versuchen Sie, anhand des vorstehenden Zustandsdiagramms Klarheit über folgende Punkte zu erreichen:

Die Linie, auf der das Zweiphasen-Gleichgewicht der Verdampfung liegt, ist gleichzeitig die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit.

Gasphase und flüssige Phase können *ohne* Phasenumwandlung um den kritischen Punkt herum ineinander überführt werden. Die anscheinend triviale Frage, ob ein Stoff flüssig oder gasförmig ist, kann nur beantwortet werden, wenn die andere Phase zum Vergleich vorliegt. Die dichtere Phase ist bei Einkomponentensystemen immer die flüssige Phase.

Die Sublimationsdruckkurve und die Dampfdruckkurve schneiden sich am Tripelpunkt immer in der in der Abbildung gezeigten Form, d. h. die Fortsetzung der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit über den Tripelpunkt hinweg liegt *über* der Sublimationskurve. Entsprechendes gilt für die Sublimationsdruckkurve. Dies muss so sein, da immer die Phase die stabilere ist, die den kleineren Dampfdruck aufweist. Die Phase mit dem größeren Dampfdruck wandelt sich durch Destillation oder Sublimation in die andere Phase um.

Abb. 52 stellt das Zustandsdiagramm stark verzerrt dar, um die Steigungen der Phasengrenzlinien sichtbar zu machen. Es gilt

$$\Delta V_{su}, \Delta V_v \approx 1000 v_{fl} \text{ bei } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta V_s \approx 0,1 v_{fl}$$

d. h. die Volumenänderungen sind beim Sublimations- und Verdampfungsvorgang größenordnungs-  
mäßig um  $10^4$  größer als beim Schmelzvorgang, während die entsprechenden Umwandlungs-  
enthalpien in der gleichen Größenordnung liegen. Daraus folgt, dass die Schmelzdruckkurve im  
Vergleich zu den anderen Kurven fast senkrecht nach oben verlaufen muss. Die Daten für Wasser  
sind z. B. 70 bar/K für die Schmelzdruckkurve und  $5 \cdot 10^{-4}$  bar/K für den Verdampfungsvorgang.

Im obigen Diagramm liegt der Druck  $p = 1$  atm je nach Substanz in unterschiedlicher Höhe. Liegt die  
1 atm-Linie oberhalb des Tripelpunkts, so weist die Substanz unter Normaldruck einen Schmelzpunkt  
und einen Siedepunkt auf (üblicher Fall). Liegt die Linie darunter, so ist die Substanz unter Normal-  
druck nicht flüssig und sublimiert vom festen in den gasförmigen Zustand (z. B.  $\text{CO}_2$ ).

Wegen der Definition der Kelvin- und Celsius-Skala ist die Lage des Tripelpunkts und des  
Schmelzpunkts beim Wasser von besonderer Bedeutung. Der Tripelpunkt liegt definitionsgemäß bei  
273,16 K. Der Druck beträgt 5 Torr. Der Nullpunkt der Celsius-Skala wird dagegen der Temperatur  
des Schmelzpunkts von Eis bei Normaldruck gleichgesetzt. Der Druckunterschied beträgt etwa 1 bar  
und daher liegt der Schmelzpunkt um  $1/70$  K niedriger als 273,16 K. Berücksichtigt man zusätzlich  
noch beim Schmelzpunkt die Sättigung von Wasser und Eis mit Luft, so beträgt die Differenz relativ  
genau 0,01 K. Die Umrechnung wird daher mit 273,15 K vorgenommen ( $0^\circ \text{C} \triangleq 273,15 \text{ K}$ ).

Zu einem vollständigen Zustandsdiagramm gehört an und für sich auch noch die Darstellung des  
Molvolumens. Leider wird dadurch das Diagramm dreidimensional ( $p, v, T$ ). Die folgenden Ab-  
bildungen zeigen Darstellungen des dreidimensionalen Diagramms und eine  $p, v$ -Projektion des  
dreidimensionalen Diagramms.

1) Versuchen Sie, Klarheit über die Lage der einzelnen Phasen und Phasengleichgewichte zu  
gewinnen.

2) Versuchen Sie, die Entstehung der  $p, v$ -Projektion und unseres Standarddiagramms ( $p, T$ -Projektion)  
aus dem dreidimensionalen Diagramm zu verstehen.

3) Diskutieren Sie die stark unterschiedliche Steigung der Isothermen im  $p, v$ -Diagramm und die steile  
Schmelzgleichgewichtskurve.

4) Warum bleibt der kritische Punkt ein Punkt und der Tripelpunkt wird zu einer Tripellinie?

Erheblich komplexer werden die Zustandsdiagramme, wenn in der festen oder flüssigen Phase weitere  
Modifikationen auftreten. Beim Eis werden bei hohen Drücken 7 verschiedene Modifikationen  
beobachtet! Hier sollen zwei Zustandsdiagramme gezeigt werden: Das Kohlenstoff- und das Schwe-  
feldiagramm. Kurz diskutiert werden soll davon nur das Kohlenstoffdiagramm.

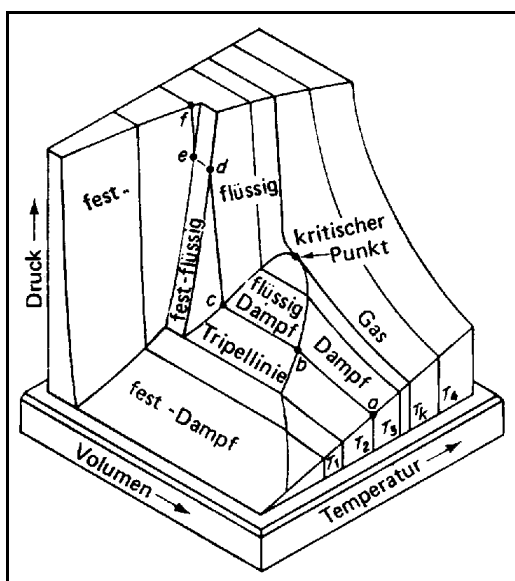


Abb. 53  $p, v, T$ -Diagramm

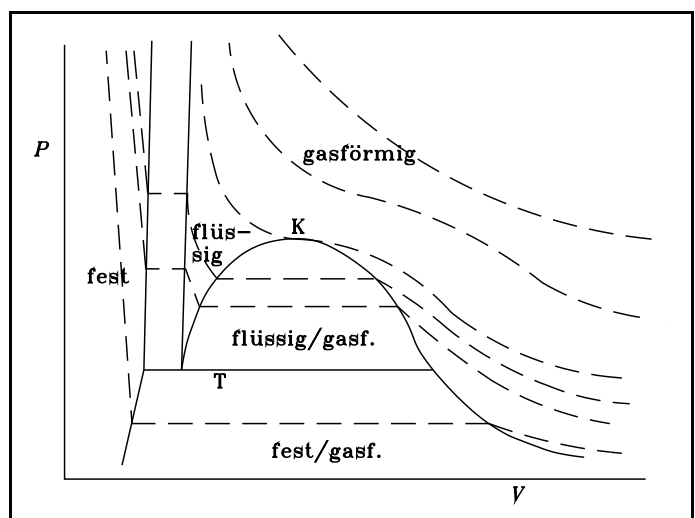


Abb. 54  $p, v$ -Diagramm

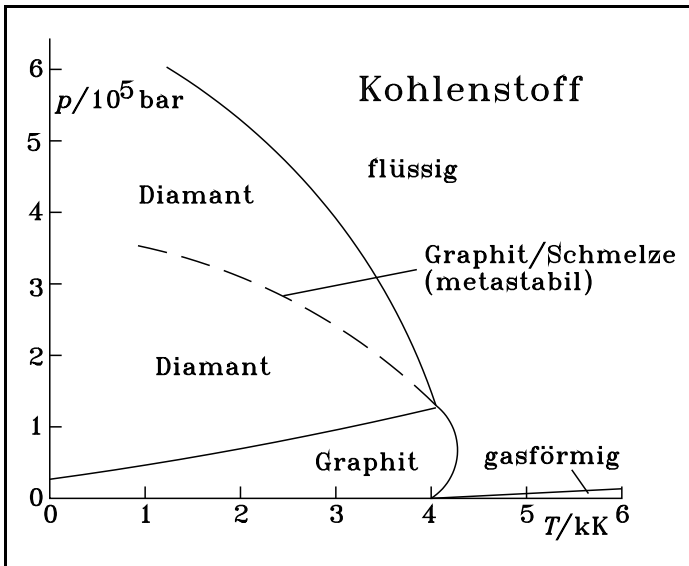


Abb. 55 Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs

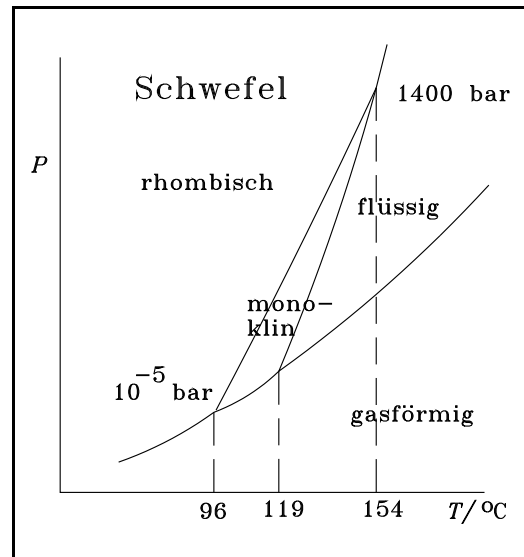


Abb. 56 Zustandsdiagramm des Schwefels

Graphit ist die bei Normaldruck stabile Modifikation. Diamant wandelt sich bei  $1500^\circ\text{C}$  unter Argon oder im Vakuum in Graphit um. Umgekehrt geht es leider nicht so einfach. Die Gleichgewichtskurve Graphit/Diamant weist zwar bei niedrigen Temperaturen den geringsten Umwandlungsdruck auf; leider ist aber bei niedrigen Temperaturen auch mit Katalysatoren die Umwandlungsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein. Bei der kommerziellen Diamantproduktion beträgt die Temperatur  $3000^\circ\text{C}$  und der Druck 200 kbar. Als Katalysator wird eine Legierung mit den Hauptbestandteilen Cr oder Ni verwendet. Der verwendete Hochdruckautoklav ist eine technische Meisterleistung (siehe nächstes Kap.). Die Fa. de Beers hat ein Monopol auf dem Diamantenmarkt und achtet darauf, dass Angebot und Nachfrage aufeinander abgestimmt sind.

### 17.6 Hochdrucktechnik

Die Untersuchung von Zustandsdiagrammen und die Untersuchung der Eigenschaften von Verbindungen im Bereich höherer Drücke verlangen eine spezielle Technik, die vom Druckbereich (einige 100 bar bis einige Mbar), von der Untersuchungstemperatur, der Untersuchungsmethode und den zu untersuchenden Substanzen (Korrosion, Aggregatzustand) abhängt. Hier sollen drei Techniken in unterschiedlichen Druckbereichen für die Durchführung von Messungen im Laboratorium besprochen werden.

#### Apparaturen mit Drucküberträgermedien

In diesen Apparaturen erfolgt die Erzeugung des Hochdrucks, seine Messung und die Untersuchung der Probe getrennt voneinander. Der erreichbare Druck von 15 kbar ist für viele Untersuchungen ausreichend. Das Verfahren besteht darin, mit einer Spindelpresse ein Drucküberträgeröl auf den interessierenden Druck zu bringen, den Druck des Öls mit einem Hochdruckmessgerät zu bestimmen und das Öl in den Autoklaven mit der zu untersuchenden

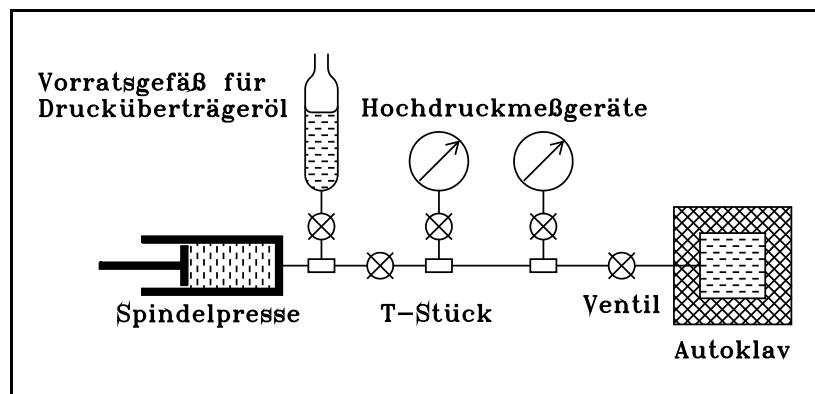


Abb. 57 Hochdruckapparatur

Substanz zu leiten. Bis auf den Autoklaven, welcher der speziellen Untersuchungsmethode angepasst sein muss, sind alle Komponenten einer solchen Apparatur kommerziell erhältlich.

In der Spindelpresse wird mit der Hand oder mit einem Motor über eine Gewindestange ein Stempel in den Zylinder gedrückt. Üblich ist ein maximales Fördervolumen von  $3 \text{ cm}^3$  bei einer 7 kbar-Spindelpresse.

Die Verbindung der einzelnen Teile der Apparatur geschieht mit nahtlos gezogenen Stahlrohren (z. B. 1,6 mm Innen- und 6,4 mm Außendurchmesser). Die Verbindung der Rohre mit den einzelnen Teilen der Apparatur erfolgt über Verschraubungen mit Konusdichtungen. Auf die Rohre, auf die vorne ein  $59^\circ$ -Konus geschnitten wird, wird eine Überwurfmutter geschoben und ein Druckring geschraubt. Beim Einschrauben der Überwurfmutter wird der  $59^\circ$ -Konus in den  $60^\circ$ -Konus gedrückt und auf einer Kreislinie gedichtet. Durch Anziehen der Überwurfmutter wird der Stahl an der Kontaktstelle verformt und ergibt eine hochdruckfeste Dichtung. Die Konusdichtung kann mehrfach verwendet werden.

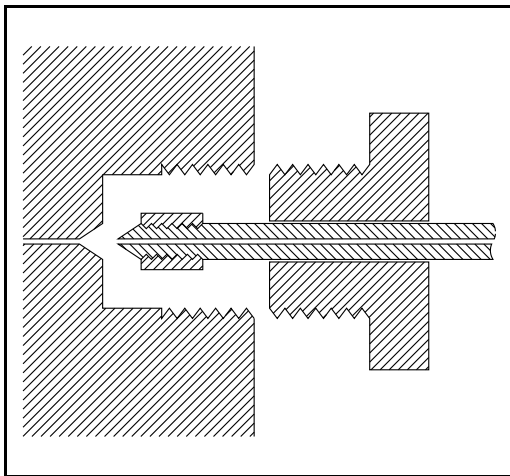


Abb. 58 Konusdichtung

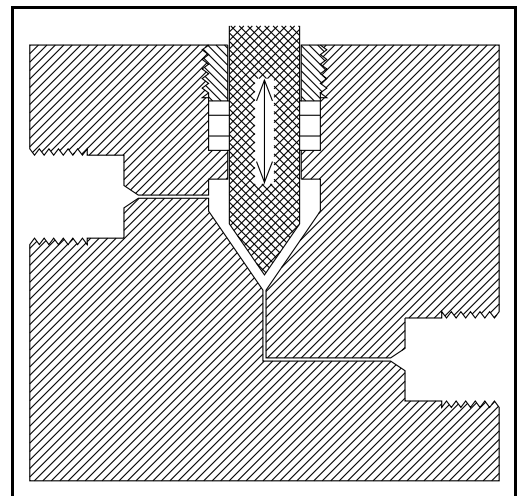


Abb. 59 Hochdruckventil

Wenn bei großen Apparaturen ein Spindelpressenhub nicht ausreicht, um die Apparatur auf den gewünschten Druck zu bringen, kann aus dem Vorratsgefäß Hochdrucköl "nachgeholt" werden. Bei den Ventilen wird ähnlich wie bei den Verschraubungen ein Konus in ein konisches Loch gedrückt. Der Schaft des Konus muss gedichtet sein. Dazu werden Kupferringe als Extrusionsschutz und Polymerringe zur eigentlichen Dichtung verwendet. Wie bei einem Wasserhahn wird die Dichtung auf die Seite gelegt, die seltener unter Druck steht. Die Vorrichtung für die Bewegung des Konus mit einem Handrad ist nicht mit gezeichnet.

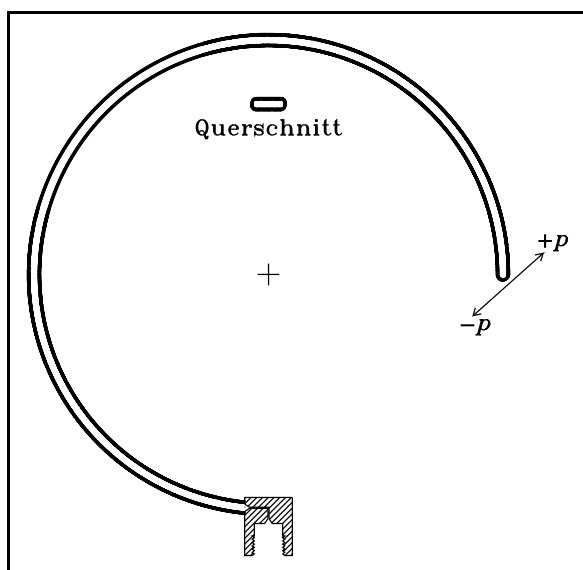


Abb. 60 Hochdruckmessgerät

Die Dichtung auf die Seite gelegt, die seltener unter Druck steht. Die Vorrichtung für die Bewegung des Konus mit einem Handrad ist nicht mit gezeichnet.

Zur Messung des Drucks werden häufig mechanische Instrumente mit einer Bourdonfeder verwendet. Die Bourdonfeder besteht aus einem abgeplatteten, kreisförmig gebogenen Rohr, in dem sich das unter Druck stehende Öl befindet. Das Öl drückt auf die Innenflächen des Rohrs. Da die nach außen zeigende Innenfläche größer ist als die nach innen zeigende, wirkt eine Kraft auf die Bourdonfeder, die sie aufzurollen versucht. Diese Bewegung wird mit einer Zugstange und einem Zahnrad auf die im Mittelpunkt des Bourdonfeder-Kreises befindliche Achse eines Zeigers übertragen. Neben diesen mechanischen Instrumenten werden immer häufiger elektromechanische Messgeräte eingesetzt, in denen

durch den Druck verursachte mechanische Deformationen eines Hohlkörpers mit Hilfe von Dehnungsmessstreifen gemessen werden.

Die Untersuchung der Probe erfolgt in einem Autoklaven. Dieser besteht häufig aus einem mehr oder weniger dickwandigen Stahlrohr, an dessen Enden die Messvorrichtungen angebracht werden.

Auf ein an den Enden verschlossenes Rohr wirken durch den Druck des Öls Kräfte, die es in die Länge ziehen und die den Durchmesser vergrößern. Für die axialen Spannungen  $\sigma_a$  gilt für ein Rohr mit der Wanddicke  $d$  und dem Innenradius  $R$

$$\pi R^2 p = 2 \pi R d \sigma_a \quad (17.6.1)$$

oder

$$\sigma_a = \frac{pR}{2d} \quad (17.6.2)$$

Für die Spannung  $\sigma_u$  in Umfangsrichtung gilt

$$2Rp = 2d\sigma_u \quad (17.6.3)$$

oder

$$\sigma_u = \frac{pR}{d} \quad (17.6.4)$$

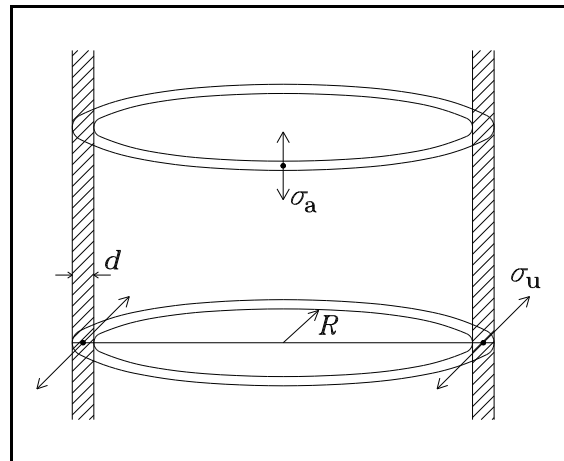


Abb. 61 Spannungsberechnung

Die Spannung in Umfangsrichtung ist daher größer und muss bei der Auslegung des Autoklaven berücksichtigt werden. Diese Spannung darf die zulässige Zugspannung  $\sigma$  des Autoklavenmaterials unter Einbeziehung eines Sicherheitsfaktors nicht überschreiten. Nach Gl. (17.6.4) könnte man beliebig hohe Drücke erreichen, indem die Wandstärke  $d$  entsprechend vergrößert wird. Dies ist nicht der Fall, da Gl. (17.6.4) nur für dünne Rohre ( $d \ll R$ ) gilt, in denen die Spannungen gleichmäßig verteilt sind. In sehr dickwandigen Rohren ( $d \approx R$  oder größer) wird nur der Innenteil des Rohres deformiert. Übersteigt die Deformation die Bruchdehnung des Materials, so bildet sich ein Riß, der sich wegen der größeren Druckangriffsfläche schnell verlängert und zur Zerstörung des Autoklaven führt. Gute Hochdruckstähle haben daher nicht nur hohe zulässige Zugspannungen (Baustahl  $\sigma = 3000$  bar, spezielle Hochdruckstähle  $\sigma = 20\,000$  bar), sondern auch eine hohe Bruchdehnung von mehr als 10 %. Die Theorie für die Auslegung dickwandiger Rohre ist aufwändig.

Zur Durchführung von Untersuchungen an den Proben im Autoklaven muss man auf die Probe einwirken können und Daten nach außen übermitteln können. Relativ einfach ist die Einführung von isolierten Leitern in das Innere des Autoklaven, so dass die elektrischen Eigenschaften der Probe, wie elektrische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und magnetische Eigenschaften, relativ einfach bestimmt werden können.

Für viele Zwecke (UV-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Polarisationsmikroskopie) muss elektromagnetische Strahlung in das Autoklaveninnere geleitet werden können. Dazu dienen Fenster aus Glas, Quarz oder Saphir. Eine einfache Fensterhalterung für Drücke bis 4 kbar zeigt Abb. 62. Eine runde Platte aus den oben genannten Materialien wird auf die polierte Fläche des Fensterhalters geklebt oder mit einer Vorrichtung angedrückt. Da der Druck auf die gesamte Fensterfläche wirkt, das Fenster

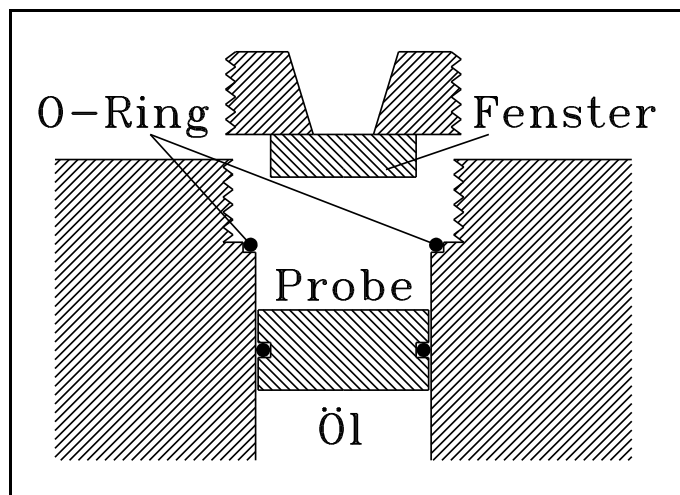


Abb. 62 Hochdruck-Fenster

jedoch nur teilweise auf dem Halter aufliegt, ist hier der Anpressdruck größer als der Öldruck, d. h. das Fenster ist dicht. Der Fensterhalter wird in den Autoklaven geschraubt und mit einem O-Ring oder einem Ring mit quadratischem Querschnitt gedichtet (siehe Abbildung). Befinden sich im Autoklaven größere Mengen komprimiertes Öl oder sogar Gas, so fliegt bei einem Bruch der zentrale Teil des Fensters mit hoher Geschwindigkeit und entsprechender Verletzungsgefahr aus dem Autoklaven.

Schließlich muss noch die Probe gegen das Drucküberträgeröl gedichtet werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den Innenraum des Autoklaven mit einem beweglichen, gedichteten Kolben in zwei Räume zu teilen und oben die zu untersuchende Flüssigkeit und unten das Drucküberträgeröl einzufüllen.

### Belt-Apparaturen

Die Apparaturen mit Drucküberträgermedien sind sehr vielseitig einsetzbar und gestatten eine sehr genaue Druckeinstellung. Drücke über einige 10 kbar hinaus lassen sich jedoch nicht erreichen, da diese Drücke in einem Hohlkörper nicht mehr gehalten werden können. Ein Ausweg ist die Konstruktion von Apparaturen, die nur noch aus der zu untersuchenden Substanz, Stempeln und Stützkonstruktionen bestehen.

Mit der in Abb. 63 vereinfacht dargestellten Belt-Apparatur (von engl. belt: Gürtel) kann man Drücke

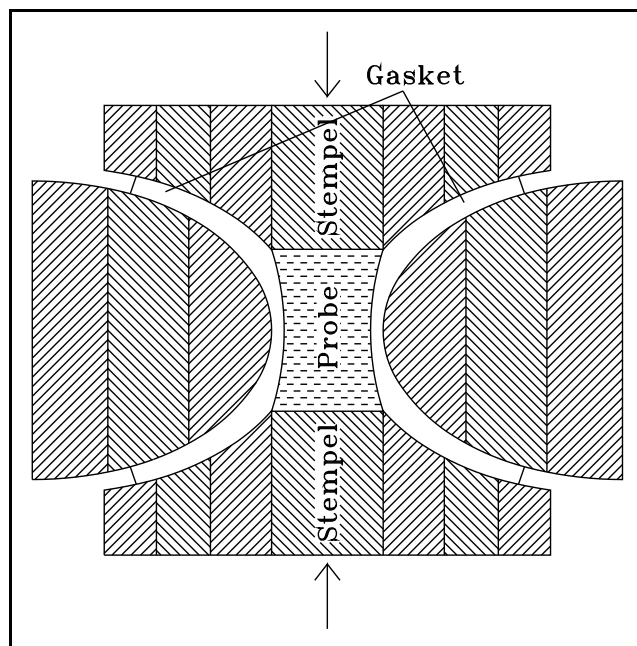


Abb. 63 Belt-Apparatur

von einigen 100 kbar erreichen. Der Stempel und der innerste Beltteil sind aus harten Materialien, wie z. B. Wolframcarbid, gefertigt. Die äußeren, oft aus Stahl gefertigten Ringe sind entweder aufgeschrumpft oder mittels einer leicht konischen Zylinderform aufgepresst. Dadurch stehen die inneren Teile unter einer Druckspannung. Dies verhindert, dass der Belt aufreißt und der Stempel breitgequetscht wird. Das Gasket (Neudeutsch für engl. Dichtring) besteht aus mehreren Materialien, darunter Pyrophyllit, auch Wunderstein genannt. Es ist ein Isolator, so dass man eine leitende Probe über die Stempel elektrisch heizen kann. Die Kompressibilität von Pyrophyllit ist sehr gering, so dass kleine Stempelwege große Drücke ergeben. Die Stempel werden mit einer hydraulischen Presse zusammengedrückt.

Die Durchführung von Untersuchungen an der Probe, während sie unter Druck steht, ist nicht einfach. In etwas modifizierten Apparaturen

kann man von der Seite her durch Bohrungen, die mit NaCl aufgefüllt sind, optisch beobachten.

Wie kann man den Druck in der Apparatur messen? Eine Bestimmung aus der ausgeübten Kraft ist nicht möglich, da das Gasket einen unbekanntem Teil der Kraft aufnimmt und auch die Druckverteilung in den häufig bei hohen Drücken wenig fließfähigen Proben inhomogen ist. Bei Apparaturen mit optischen Fenstern wird häufig die Frequenzverschiebung der Rubinfluoreszenz (Rubin:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Cr}^{3+}$  dotiert) unter Druck ausgenutzt. Einige Kristallsplitter werden direkt in die zu untersuchende Probe gebracht. Rubin weist bei 1 bar eine Doppelbande bei 695 nm auf. Sie verschiebt sich um 3,6 nm/100 kbar. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass sich die Fluoreszenzbande oberhalb 100 kbar deutlich verbreitert und die Doppelbande schließlich nicht mehr aufgelöst werden kann. Oberhalb von 60 °C ist die Fluoreszenz kaum noch beobachtbar.

Mit derartigen Apparaturen ist es möglich, die für die Diamantsynthese notwendigen Bedingungen herzustellen. Auch lassen sich diese Apparaturen in der für eine industrielle Produktion notwendigen

Größe aufbauen.

### Diamant-Amboß-Technik

Die höchsten statisch erreichbaren Drücke von einigen Mbar erreicht man mit der Diamant-Amboß-Technik. Bei dieser Technik werden zwei amboßartige Diamanten gegeneinander gepresst. Die Dichtung zwischen den Diamanten wird mit einem Edelstahlgasket erreicht, das von den Diamanten verformt und komprimiert wird. Die Diamantfassungen müssen für Höchstdrücke auch aus sehr harten Materialien, z. B. Wolframcarbide, bestehen, damit sie sich nicht verformen und den Bruch der Diamanten bewirken. Die Fassungen werden z. B. durch eine zangenartige Konstruktion gegeneinander gedrückt. Die aufzuwendenden Kräfte sind wegen der kleinen Flächen moderat, z. B. für eine Diamantfläche von  $1 \text{ mm}^2$  für 1 Mbar 10 t. Dies wird durch die Zangenkonstruktion auf unter 1 t reduziert und kann ohne Schwierigkeiten mittels einer mit einem Handrad versehenen Gewindestange aufgebracht werden.

Nachteilig ist, dass die Untersuchungsfläche bei Höchstdrücken mit etwa 0,25 mm Durchmesser sehr klein ist und dass der Druck in der Probe keineswegs konstant ist. Vorteilhaft ist die Durchlässigkeit des Diamanten für elektromagnetische Strahlung in einem sehr weiten Frequenzbereich.

Noch höhere Drücke als mit der Diamant-Amboß-Technik entstehen temporär in den Druckwellen von Explosionen, insbesondere in denen von Kernwaffen. Untersuchungen mit dieser Methode sind im Hinblick auf den Forschungsetat einer Hochschule wenig geeignet, da die Messapparatur bei jedem Versuch zerstört wird.

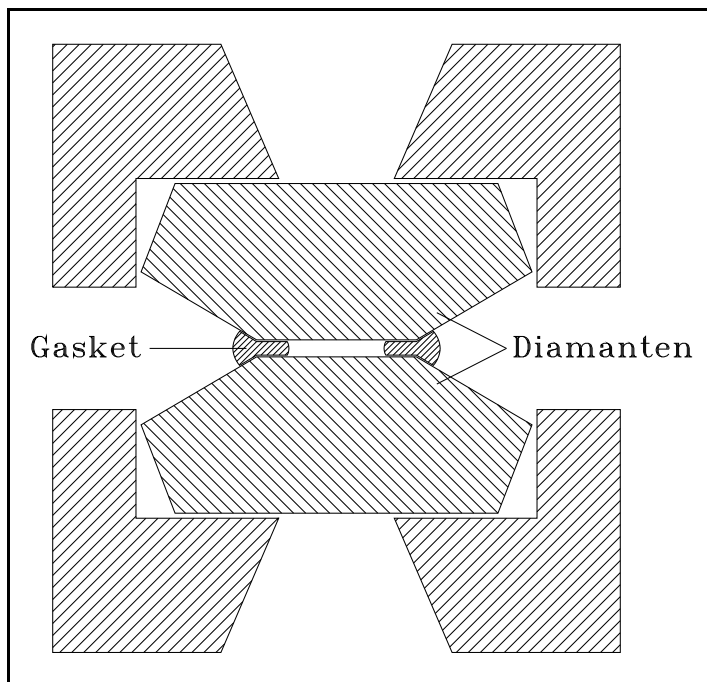


Abb. 64 Diamant-Amboß-Zelle

## 18 Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des Lösungsmittels

### 18.1 Raoult'sches Gesetz

Das Raoult'sche Gesetz beschreibt den Dampfdruck des Lösungsmittels 1 über einer Lösung, wobei die gelöste Substanz 2 keinen eigenen Dampfdruck aufweisen soll. Zur Ableitung des Raoult'schen Gesetzes kann entweder von der Gleichheit der chemischen Potentiale oder der der Differenziale ausgegangen werden. Ersteres ist etwas einfacher. Es wird ideales Verhalten beider Phasen vorausgesetzt.

$$\mu_1^{\ominus'} + RT \ln \frac{p_1}{p^{\ominus}} = \mu_1^{\ominus''} + RT \ln x_1'' \quad (18.1.1)$$

Einige Umstellungen und Weglassung der Phasenkennzeichnung ergeben:

$$p_1 = C x_1 \quad (18.1.2)$$

Für  $x_1 = 1$  liegt das reine Lösungsmittel mit dem Dampfdruck  $p_0$  vor, d. h.  $C = p_0$ . Das Raoult'sche Gesetz lautet daher

$$p = p_0 x_1 \quad (18.1.3)$$

wobei der Index 1 beim Druck weggelassen wurde. Das Raoult'sche Gesetz beschreibt folgenden trivialen Effekt: Die Verdünnung in der Lösung um den Faktor  $x_1$  zieht eine Verdünnung der Gasphase von  $p_0$  auf  $p_0 x_1$  nach sich.

Eine alternative Formulierung des Raoult'schen Gesetzes ergibt sich aus folgender Umstellung:

$$p = p_0 x_1$$

$$p_0 - p = p_0 - p_0 x_1 = p_0 (1 - x_1) = p_0 x_2$$

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2 \quad (18.1.4)$$

In Worten: Die relative Dampfdruckerniedrigung entspricht dem Molenbruch des Gelösten.

Im Raoult'schen Gesetz stehen keine individuellen Eigenschaften der gelösten Substanz. Es geht nur die Stoffmenge dieser Substanz ein. Über Gl. (18.1.4) ist daher die Bestimmung der molaren Masse der gelösten Substanz möglich. Die Messung ist jedoch leider keineswegs einfach. Wegen der Voraussetzung der Idealität der Lösung darf der Molenbruch der gelösten Substanz nur klein sein. Dies bewirkt eine geringe Dampfdruckerniedrigung, die sehr schwer messbar ist. Andere Verfahren, wie beispielsweise die Messung der Gefrierpunktserniedrigung, erlauben auch die Bestimmung der molaren Masse der gelösten Substanz und sind einfacher und genauer ausführbar.

Bei der Ableitung von Gl. (18.1.3) wurde davon ausgegangen, dass die gelöste Substanz weder dissoziiert noch assoziiert. Ist dies der Fall, so bleiben Gl. (18.1.1) und (18.1.3) noch richtig; es ist jedoch der korrekte Molenbruch unter Berücksichtigung der Dissoziation/Assoziation zu verwenden. Bei einer vollständigen Dissoziation in  $\nu$  Teilchen ist beispielsweise in Gl. (18.1.4)  $x_2 = \nu n_2 / (\nu n_2 + n_1)$  zu benutzen, wobei  $n_2$  die analytische Stoffmenge der gelösten Substanz 2 ist. Die Änderung des Dampfdrucks über einer Lösung stellt eine Bestimmungsmethode für die Teilchenzahl gelöster Substanzen dar. In den folgenden Kapiteln (Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Osmose) werden weitere Phänomene mit dieser kolligativen (von colligare:

'
Dampf 1
''
Lösung 1 + 2

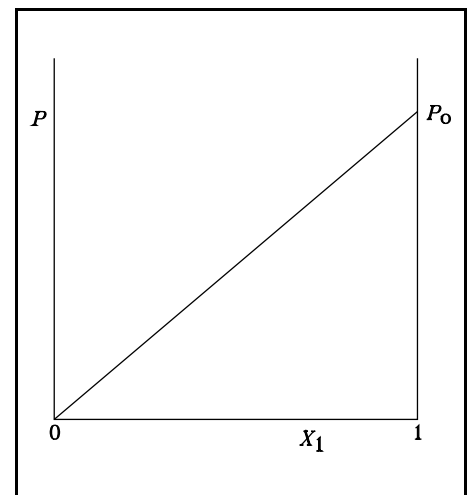


Abb. 65 Raoult'sches Gesetz

zusammenfassen) Eigenschaft diskutiert werden.

### 18.2 Siedepunktserhöhung

Aus dem Raoult'schen Gesetz folgt, dass der Siedepunkt einer Lösung im Vergleich zum Lösungsmittel bei einer höheren Temperatur liegen muss. Der Dampfdruck ist über einer Lösung geringer als der des reinen Lösungsmittels. Dementsprechend muss die Temperatur der Lösung erhöht werden, um wieder den Dampfdruck von 1 atm zu erreichen. Im Prinzip könnte so auch die Berechnung durch eine Kombination des Raoult'schen Gesetzes und der Clausius-Clapeyronschen Gleichung durchgeführt werden. Die direkte Berechnung über die Differenziale der chemischen Potentiale ist jedoch genauso schnell und zeigt die notwendigen Vernachlässigungen genauer auf.

Das zu untersuchende System entspricht dem bei der Ableitung des Raoult'schen Gesetzes verwandten. Im Unterschied zum vorherigen Fall interessiert jetzt nicht mehr die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Konzentration des Gelösten, sondern die Temperatur des Systems bei einem festgelegten Dampfdruck. Wir setzen die Gleichheit der Differenziale von  $\mu_1/T$  an:

$$d\left(\frac{\mu_1'}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_1''}{T}\right) \quad (18.2.1)$$

'
Dampf 1
''
Lösung 1 + 2

Bei festgelegtem Druck ergibt sich daraus mit Gl. (15.2.13)

$$-\frac{h_1'}{T^2} dT = -\frac{h_1^{\circ''}}{T^2} dT + R d\ln x_1'' \quad (18.2.2)$$

$$-\frac{h_1' - h_1^{\circ''}}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H_V}{RT^2} dT = d\ln x_1'' \quad (18.2.3)$$

Die Integration erfolgt in diesem Fall über einen sehr kleinen Temperaturbereich. Daher ist die Annahme der Unabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  von  $T$  unproblematisch. Zusätzlich wird die nicht mehr benötigte Phasenkennzeichnung weggelassen.

$$\frac{\Delta H_V}{RT} = \ln x_1 + C \quad (18.2.4)$$

$C$  wird aus der Bedingung  $T = T_s$  bei  $x_1 = 1$  bestimmt

$$\frac{\Delta H_V}{RT_s} = C \quad (18.2.5)$$

Daraus folgt

$$\frac{\Delta H_V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) = \ln x_1 \quad (18.2.6)$$

Dies ist im Prinzip die gesuchte Gleichung. Üblicherweise werden noch einige Umstellungen vorgenommen, um  $x_1$  durch  $x_2$  zu ersetzen:

$$\frac{\Delta H_V}{R} \left( \frac{T_s - T}{TT_s} \right) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad (18.2.7)$$

Weiterhin wird  $TT_s$  durch  $T_s^2$  ersetzt.

$$\frac{\Delta H_V}{R T_S^2} (T - T_S) = x_2 \quad (18.2.8)$$

$$\Delta T = T - T_S = x_2 \frac{R T_S^2}{\Delta H_V} \quad (18.2.9)$$

Einführung der Molalität  $\overline{m}_2 = n_2/m_1$  ergibt

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{m_1/M_1} = \overline{m}_2 M_1 \quad (18.2.10)$$

$$\Delta T = \overline{m}_2 \frac{R T_S^2 M_1}{\Delta H_V} \quad (18.2.11)$$

Durch Einführung der spezifischen Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_v = \Delta H_V/M_1$  lässt sich die Gleichung noch etwas kompakter schreiben:

$$\Delta T = \overline{m}_2 \frac{R T_S^2}{\Delta h_v} \quad (18.2.12)$$

In vielen Büchern werden Sie in dieser Gleichung den unsinnigen Faktor 1000 finden. Die hier verwendete Form ist die in der Physik übliche Größengleichung. Setzt man die üblichen Einheiten ein, so findet man links die Einheit K und rechts die Einheit

$$\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \frac{\text{J K}^2}{\text{mol K J/g}}$$

Die Umrechnung von kg in g bewirkt den Faktor 1000.

Für die praktische Anwendung werden die konstanten Größen der rechten Seite zu einer Konstante zusammengefasst:

$$\Delta T = \overline{m}_2 E_S \quad (18.2.13)$$

$E_S$  wird als ebullioskopische Konstante bezeichnet. Für die praktische Anwendung der Siedepunktserhöhung zur Bestimmung molarer Massen von gelösten Substanzen ist nun eine große ebullioskopische Konstante wichtig. Die Gleichung

$$E_S = \frac{R T_S^2}{\Delta h_v} = \frac{R T_S^2 M_1}{\Delta H_V} \approx \frac{R T_S M_1}{P} \quad (18.2.14)$$

Lösungsmittel	$E_S/\text{K kgmol}^{-1}$
Wasser	0,5
Benzol	2,5
$\text{CCl}_4$	5,3

in der  $P = \Delta H_V/T_S$  die Pictet-Trouton-Konstante ist, zeigt, dass  $E_S$  proportional zu  $T_S M_1$  ist, d. h. hohe Siedepunkte und molare Massen sind wichtig.  $T_S$  lässt sich nur in engen Grenzen variieren (Löslichkeit und Zersetzung des Gelösten!) und 50 - 150 °C ergibt nur eine geringe relative Änderung auf der Kelvinskala. Wichtig sind große molare Massen. Ähnlich wie beim Raoult'schen Verfahren liegen die Verhältnisse für die Bestimmung molarer Massen mit der Siedepunktserhöhung nicht sehr günstig.  $\overline{m}_2$  muss klein sein, damit sich die Lösung ideal verhält. Damit wird dann aber auch die Siedepunktserhöhung meist so klein, dass sie wegen der leicht erfolgenden Überhitzung bei der Siedepunktsbestimmung nicht mehr genügend genau gemessen werden kann.

### 18.3 Gefrierpunktserniedrigung

Bei der Gefrierpunktserniedrigung liegen die Verhältnisse für die Bestimmung molarer Massen erheblich günstiger als bei dem vorherigen Verfahren. Sie stellt daher ein wichtiges Verfahren für diesen Zweck dar.

Die Gleichgewichtsbedingung entspricht dem Ansatz in Kap. 18.2.

" Lösung 1 + 2
' festes Lösungsmittel 1

$$d\left(\frac{\mu_1'}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_1''}{T}\right) \quad (18.3.1)$$

$$-\frac{h_1'}{T^2} dT = -\frac{h_1^{o''}}{T^2} dT + R d\ln x_1'' \quad (18.3.2)$$

$$\frac{h_1^{o''} - h_1'}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_S}{RT^2} dT = d\ln x_1'' \quad (18.3.3)$$

$$-\frac{\Delta H_S}{RT} = \ln x_1 + C \quad (18.3.4)$$

Die Integrationskonstante  $C$  wird aus der Bedingung  $T = T_G$  bei  $x_1 = 1$  bestimmt

$$-\frac{\Delta H_S}{RT_G} = C \quad (18.3.5)$$

Einsetzen ergibt

$$-\frac{\Delta H_S}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_G} \right) = \ln x_1 \quad (18.3.6)$$

Analog zur Rechnung bei der Siedepunktserhöhung ergibt sich daraus

$\Delta T = x_2 \frac{R T_G^2}{\Delta H_S}$ mit $\Delta T = T_G - T$	(18.3.7)
--	----------

$\Delta T = \frac{R T_G^2 M_1}{m_2 \Delta H_S} = \frac{R T_G^2}{m_2 \Delta h_s} = \frac{E_G}{m_2}$	(18.3.8)
--	----------

Lösungsmittel	$E_G/\text{K kg mol}^{-1}$
Wasser	1,86
Benzol	5,12
CCl <sub>4</sub>	30,0
Campher	40,0

$\Delta h_s$  ist die spezifische Schmelzenthalpie und  $E_G$  die kryoskopische Konstante.

Ausschlaggebend für die großen Werte von  $E_G$  sind die geringen Schmelzwärmen großer, unpolarer Moleküle. Die Variation von  $T_G$  ergibt einen nur geringen Einfluss.

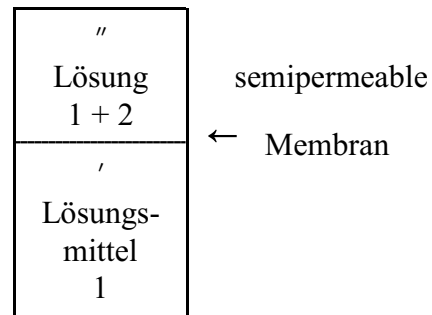
Die Gefrierpunktserniedrigung lässt sich ohne großen experimentellen Aufwand und ohne große Erfahrung auf 0,01 K und besser bestimmen. Das Verfahren wird aufgrund seiner Vorzüge in der Praxis zur Bestimmung molarer Massen gelöster Substanzen eingesetzt.

### 18.4 Osmotischer Druck

Der osmotische Druck ist für die belebte Natur von existenzieller Bedeutung. Praktische Anwendung findet das Verfahren als Umkehrosmose bei der Meerwasserentsalzung.

Eine Lösung und das reine Lösungsmittel werden durch eine semipermeable Membran getrennt, die nur für das Lösungsmittel durchlässig sein soll. An der semipermeablen Membran passiert folgendes: Bei gleichem Druck auf beiden Seiten der Membran wird durch die unterschiedlichen Konzentrationen des Lösungsmittels eine Diffusion in die Lösung hinein hervorgerufen. Befindet sich die Lösung nun in einem geschlossenen Gefäß, so führt die Diffusion zu einer Erhöhung des Drucks, der die Diffusion im Gleichgewicht zum Stillstand bringt. Bei der experimentellen Durchführung wird oft ein Steigrohr mit einem engen Querschnitt auf das Lösungsmittelgefäß gesetzt. Die durch die Lösungsmittelzufuhr darin aufsteigende Lösung ergibt die Druckerhöhung und gestattet die Messung. Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass die Verdünnung der Lösung durch das Lösungsmittel gering bleibt oder berücksichtigt wird.

Im Gleichgewicht stehen also eine Lösung mit dem Molenbruch  $x_1$  unter dem Druck  $p + \Pi$  und das Lösungsmittel mit dem Molenbruch 1 unter dem Druck  $p$ . Es gilt daher:



$$0 = d\mu_1' = d\mu_1'' = v_1^{\circ} dp + RT d \ln x_1'' \quad (18.4.1)$$

Integration nach Art der Chemiker ergibt

$$- \int_p^{p+\Pi} v_1^{\circ} dp = RT \int_0^{\ln x_1''} d \ln x_1'' \quad (18.4.2)$$

wobei sich die Integrationsgrenzen auf der rechten Seite auf  $\ln x_1''$  beziehen. Mit der Annahme, dass  $v_1^{\circ}$  unabhängig vom Druck ist, folgt

$$-v_1^{\circ} \Pi = RT \ln x_1'' = RT \ln (1 - x_2'') \approx -RT x_2'' \quad (18.4.3)$$

Die Phasenkennzeichnung wird jetzt nicht mehr benötigt

$$\Pi = \frac{RT}{v_1^{\circ}} x_2 \quad (18.4.4)$$

Der osmotische Druck ergibt große Effekte! Z. B. mit  $H_2O$  als Lösungsmittel und  $x_2 = 0,01$

$$\Pi = \frac{8,314 \cdot 300}{18 \cdot 10^{-6}} 0,01 = 1,39 \cdot 10^6 \text{ Pa} \triangleq 13,9 \text{ bar}$$

Hätte man – aber das ist nicht der Fall – eine einwandfrei funktionierende semipermeable Membran, so wäre die Molmassenbestimmung über den osmotischen Druck sicher das einfachste, genaueste und in der Temperatur variabelste Verfahren.

In der Technik wird die Umkehrosmose zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt. Hierbei befindet sich Meerwasser in Kontakt mit einer nur für die Wassermoleküle durchlässigen Membran. Das salzhaltige Wasser wird nun unter einen Druck gesetzt, der den osmotischen Druck übersteigt. Dadurch wird das Wasser gegen den osmotischen Druck durch die Membran gepresst. Das Verfahren ist preisgünstiger als die Entsalzung durch Destillation.

Die Gl. (18.4.4) für den osmotischen Druck soll auch noch unter einem anderen Blickwinkel

betrachtet werden.

$$\Pi = \frac{RT}{v_1^0} x_2 = \frac{RT}{v_1^0} \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{RT n_2}{V} \quad (18.4.5)$$

$\Pi V = n_2 RT \quad \text{oder} \quad \Pi \approx c_2 RT$	(18.4.6)
---	----------

Die gelösten Moleküle bewirken also einen der Idealen Gasgleichung vollständig entsprechenden Druck. Man stelle sich Lösung und Lösungsmittel ideal gasförmig vor. Die Lösungsmittelmoleküle stehen über die für sie durchlässige Membran wie in der Apparatur zur Bestimmung der Mischungsentropie bei gleichem Druck im Gleichgewicht. Der zusätzliche Druck wird durch die gasförmigen gelösten Moleküle entsprechend dem Idealen Gasgesetz bewirkt.

## 19 Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des gelösten Stoffs

### 19.1 Henry-Daltonsches Gesetz

' Gas 2
" Lösungsmittel mit gelöstem Gas 1 + 2

Das Henry-Daltonsche Gesetz beschreibt die Löslichkeit oder Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des Gases in beiden Phasen übereinstimmen. Es wird angenommen, dass die Gasphase nur aus dem reinen Gas 2 besteht.

$$\mu_2^{\ominus'} + RT \ln \frac{p'}{p^{\ominus}} = \mu_2^{\circ''} + RT \ln x_2'' \quad (19.1.1)$$

$\mu_2^{\circ''}$  ist das chemische Potenzial der reinen, flüssigen Gasphase bei der vorliegenden Temperatur. Es ist eine fiktive Größe, mit der wir aber rechnen dürfen. Einige Umstellungen wie bei der Ableitung des

Raoult'schen Gesetzes und die Weglassung der Phasenkennzeichnung ergeben:

$$p = kx \quad (19.1.2)$$

Das ist das Henrysche Gesetz: Gasdruck und Molenbruch in der Lösung sind einander proportional. Das Henry-Daltonsche Gesetz beschreibt das entsprechende Phänomen für eine Gasmischung. In der Gleichgewichtsbedingung (19.1.1) ist für diesen Fall  $p'$  durch den entsprechenden Partialdruck in der Gasphase zu ersetzen. Analog entsteht daher

$$p_i = k_i x_i \quad (19.1.3)$$

Dieses wird als Henry-Daltonsches Gesetz bezeichnet. Für jede Gasart  $i$  gilt die Proportionalität zwischen Partialdruck in der Gasphase und Molenbruch in der Lösung.

Bei der Ableitung des Henryschen bzw. Henry-Daltonschen Gesetzes hatten wir vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel keinen Dampfdruck aufweist, d. h. nicht in der Gasphase auftritt. Diese Annahme ist unnötig. Weist das Lösungsmittel einen Dampfdruck auf, so ändert sich an der Ableitung nichts; man muss dann auch im Fall des Henryschen Gesetzes Partialdrücke verwenden.

Wir wollen jetzt in einem Gedankenexperiment Gas und Lösungsmittel immer ähnlicher machen, d. h. die Siedepunkte einander annähern. Wir erhalten dann schließlich ein System wie Pentan/Hexan. Aus der Sicht des Henryschen Gesetzes lösen wir das "Gas" Pentan in Hexan. Im Gegensatz zu einem System wie  $O_2/H_2O$  lässt sich jetzt auch die reine, flüssige Phase des gelösten Gases darstellen. Diese reine, flüssige Phase möge einen Dampfdruck  $p_{\text{Pentan}}^{\circ}$  aufweisen. Umgekehrt darf man natürlich auch von dieser reinen, flüssigen Phase ausgehen und in ihr eine Substanz, z. B. Hexan, lösen. Wir hatten zwar auch bei der Ableitung des Raoult'schen Gesetzes angenommen, dass die gelöste Substanz keinen eigenen Dampfdruck aufweist. Die Ableitung in Kap. 18.1 oder ein Blick in Kap. 20.2 zeigen, dass das Raoult'sche Gesetz auch beim Vorliegen eines Dampfdrucks des Lösungsmittels gültig bleibt. Die Drücke im Raoult'schen Gesetz müssen nur durch die Partialdrücke ersetzt werden. Die Abbildung zeigt nun die vom Raoult'schen und Henryschen Gesetz geforderte Abhängigkeit, d. h. das Raoult'sche Gesetz und das Henrysche Gesetz gehen für derartige Systeme ineinander über.

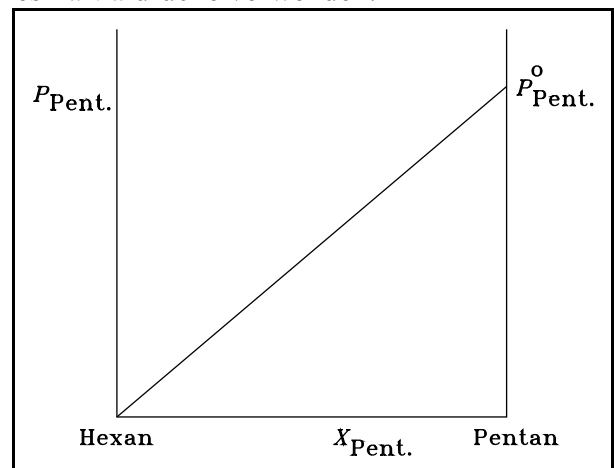


Abb. 66 Dampfdruckgerade

$$p_2 = p_{02} x_2 \quad \text{Raoult'sches Gesetz} \quad (19.1.4)$$

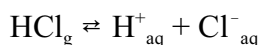
$$p_2 = k_2 x_2 \quad \text{Henry'sches Gesetz} \quad (19.1.5)$$

Da beide Gesetze die gleiche Abhängigkeit beschreiben, müssen  $p_{02}$  und  $k_2$  übereinstimmen. Die vorstehende Diskussion gilt nur für ideale Systeme. An dieser Stelle wollen wir einen kurzen Blick auf das Verhalten realer Systeme werfen. In realen Systemen wird die vom Raoult'schen Gesetz und vom Henry'schen Gesetz geforderte Proportionalität zum Molenbruch nur für kleine Molenbruch-

bereiche beobachtet, d. h. beim Raoult'schen Gesetz soll der Molenbruch des gelösten Stoffes ("Hexan") gering sein und beim Henry'schen Gesetz soll der Molenbruch des gelösten Gases ("Pentan") gering sein. Bei größeren Molenbrüchen treten Abweichungen von der Proportionalität auf. Ein Beispiel für ein reales System zeigt die Abbildung. Mit Hilfe geeigneter Ansätze gelingt es, auch das erheblich komplexere Verhalten solcher Systeme zu beschreiben.

Ein weiteres Problem, das wir diskutieren müssen, ist eine Dissoziation des gelösten Gases in der Lösung. Dies tritt durchaus häufig auf (z. B.  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ). Gilt bei einer Dissoziation das Henry'sche Gesetz in der Form (19.1.2)? Offensichtlich kann die Ableitung des Henry'schen Gesetzes für den Fall einer starken Dissoziation ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ) nicht zutreffen, da es in wässriger Lösung gar keine undissoziierten  $\text{HCl}$ -Moleküle gibt.

Der einfachste Zugang zum korrekten Gesetz besteht darin, das Massenwirkungsgesetz für ein heterogenes Gleichgewicht aufzustellen.



Bei der Diskussion der heterogenen Gleichgewichte hatten wir festgestellt, dass die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (19.1.6)$$

gültig bleibt. Es sind nur die chemischen Potentiale in den einzelnen Phasen zu benutzen.

In der Gasphase gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (19.1.7)$$

In der flüssigen Phase gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (19.1.8)$$

Für unseren Fall folgt daraus

$$K = \frac{x_{\text{H}^+_{aq}} x_{\text{Cl}^-_{aq}}}{p_{\text{HCl}}} \quad (19.1.9)$$

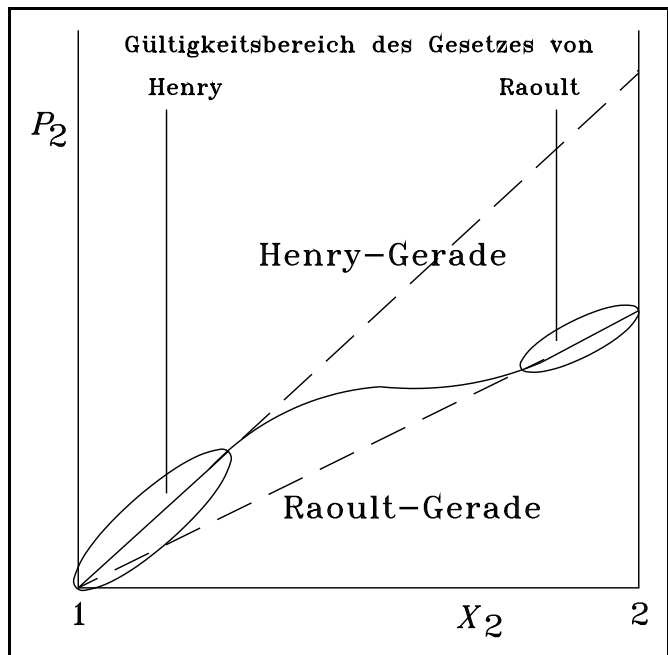


Abb. 67 Henry'sches und Raoult'sches Gesetz

oder

$$p_{\text{HCl}} = \frac{1}{K} x_{\text{H}^+\text{aq}} x_{\text{Cl}^-\text{aq}} \quad (19.1.10)$$

Das ist das Henrysche Gesetz für ein dissoziierendes System! Stammen alle  $\text{H}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus der  $\text{HCl}$ , so gilt bei vollständiger Dissoziation  $x_{\text{H}^+} = x_{\text{Cl}^-} = x_{\text{HCl}}$  und

$p_{\text{HCl}} = k x_{\text{HCl}}^2$	(19.1.11)
---------------------------------------	-----------

wobei  $x_{\text{HCl}}$  der analytische  $\text{HCl}$ -Molenbruch in der Lösung ist. Der Chlorwasserstoffdruck über der Lösung steigt quadratisch mit dem Molenbruch des Chlorwasserstoffs in der Lösung!

Für den Fall einer teilweisen Dissoziation werden die Verhältnisse komplizierter.

Nachdem wir das Henrysche Gesetz für den Fall der Dissoziation in der Lösung über das MWG für den heterogenen Fall ableiten konnten, könnte man sich die Frage stellen, ob dies für den Normalfall auch möglich ist. Tatsächlich ergeben das MWG für den heterogenen Fall  $A_g \rightleftharpoons A_{\text{Lös.}}$

$$K = \frac{x_{A, \text{Lös.}}}{p_A} \quad (19.1.12)$$

und das Henrysche Gesetz eine analoge Beschreibung.

## 19.2 Löslichkeit

Unter der Löslichkeit wollen wir die maximale Konzentration eines Stoffes (Sättigungskonzentration) in einer Lösung bei der gegebenen Temperatur verstehen.

### 19.2.1 Löslichkeit bei konstanter Temperatur

Wir wollen hier nur die Löslichkeit von Festkörpern betrachten. Dies erlaubt die Annahme, dass die Phase ' eine reine Phase ist. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale eines nicht dissoziierenden Festkörpers (Beispiel: Anthracen in Benzol) in beiden Phasen gleich sein.

" Lösung 1 + 2
' Festkörper 2

$$\mu_2' = \text{const.} = \mu_2'' = \mu_2^{0''} + RT \ln x_2'' \quad (19.2.1.1)$$

oder

$x_2'' = \text{const.}$	(19.2.1.2)
-------------------------	------------

Das ist trivial.

Etwas schwieriger wird die Lage bei dissoziierenden Systemen. Wir wollen annehmen, dass der Festkörper in der Lösung zu 100 % dissoziiert (z. B.  $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ). Die üblicherweise falsche Argumentation aus Lehrbüchern der Anorganischen Chemie wollen wir nicht verwenden. Die Diskussion im vorhergehenden Kapitel legt es nahe, es mit dem MWG für heterogene Systeme zu versuchen. Der Festkörper  $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$  möge in Lösung nach



zerfallen. Ob A und B Ionen sind oder nicht, ist unerheblich. Die vorausgesetzte Idealität lässt sich natürlich wegen der Wechselwirkungen in ionischen Systemen leichter bei einer Dissoziation in ungeladene Teilchen erreichen. Für das heterogene MWG gilt

$$K_c' = c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} \quad (19.2.1.4)$$

wobei die einheitenbehaftete Form gewählt wurde. Wir stellen daher fest, dass das Produkt ("Löslichkeitsprodukt")

$$L' = c_A^{v_A} c_B^{v_B} \quad (19.2.1.5)$$

bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit dem Festkörper einen konstanten Wert aufweisen muss. Ist das Produkt der Konzentrationen in einer Lösung kleiner als das Löslichkeitsprodukt, so ist die Lösung ungesättigt. Ist das Produkt der Konzentrationen höher, so beginnt i. a. der Festkörper auszukristallisieren.

Ein Beispiel für eine Berechnung mit dem Löslichkeitsprodukt: Das Löslichkeitsprodukt von AgCl bei Raumtemperatur in Wasser beträgt

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = L'_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6 \quad (19.2.1.6)$$

In einem AgCl/H<sub>2</sub>O-System beträgt daher die Löslichkeit 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Wird dem System NaCl zugesetzt, so dass die Konzentration 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> beträgt, so ist  $c_{\text{Cl}^-} \approx 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> und das Löslichkeitsprodukt ergibt  $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>. Die Löslichkeit hängt also von der Konzentration gleichioniger Zusätze ab. Dies wird in der Analytischen Chemie häufig ausgenutzt.

Die Behandlung des Lösungsvorgangs als heterogenes Gleichgewicht legt nahe, das Löslichkeitsprodukt mit der Freien Reaktionsenthalpie des Lösungsvorgangs zu verknüpfen. Analog zum Vorgehen in Gl. (16.1.25) gilt mit Konzentrationen anstelle der Drücke

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \prod \left( \frac{c_i}{c_i^\ominus} \right)^{v_i} \quad (19.2.1.7)$$

Dabei ist  $\Delta G^\ominus$  die Freie Reaktionsenthalpie für die Auflösung von 1 mol Festkörper in einer großen Menge Lösung, welche die Spezies in der Lösung bereits mit den Standardkonzentrationen enthält. Der Index  $i$  läuft über alle Spezies, die bei der Auflösung entstehen. Dabei könnten sich folgende Schwierigkeiten ergeben. Erstens könnten die verlangten Standardkonzentrationen der gelösten Spezies nicht erreichbar sein. Dies ist unerheblich, da es sich nur um ein Gedankenexperiment handelt. Zweitens ist insbesondere bei Elektrolytlösungen zu erwarten, dass sie nicht ideal sind. Deswegen soll verabredet werden, dass die Konzentrationen im Standardzustand der Standardkonzentration entsprechen sollen, die Lösungen sich jedoch - wieder in einem Gedankenexperiment - ideal verhalten mögen.

Im Gleichgewicht, d. h. bei der Sättigungskonzentration, ist nun  $\Delta G = 0$ . Es gilt daher für die Sättigungskonzentration

$$-\Delta G^\ominus = RT \ln \prod \left( \frac{c_i}{c_i^\ominus} \right)^{v_i} = RT \ln L \quad (19.2.1.8)$$

Es gilt daher wie bei der Gleichgewichtskonstante

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln L \quad (19.2.1.9)$$

$L$  und  $L'$  unterscheiden sich wie  $K_p$  und  $K_p'$  in den Einheiten, stimmen aber in den Zahlenwerten überein.

Darf man das Löslichkeitsprodukt aus den Tabellen im Anhang über die Freie Reaktionsenthalpie berechnen? Man darf. Laut Tabelle weist die Freie Bildungsenthalpie (wie auch die Entropie und die Bildungsenthalpie) für das Wasserstoffion den Wert 0 auf!? Der Grund dafür ist der folgende. Bei "normalen" Substanzen kann man die Entropie und die Bildungsenthalpie mit den früher diskutierten Verfahren bestimmen. Bei den Ionen geht das jedoch nicht so einfach, da man eben nicht eine 1-molare H<sup>+</sup>-Lösung ohne die entsprechenden Anionen herstellen kann. Es ist immer nur möglich, von der Ladung her neutrale (elektroneutrale) Lösungen herzustellen. Deswegen kann man immer nur die Summen der thermodynamischen Größen für die Kationen und Anionen bestimmen. Durch Differenz-

bildung lassen sich daraus die Differenzen dieser Größen für verschiedene Kationen gewinnen, nicht jedoch die Werte selbst. Man hat sich daher darauf geeinigt, für eine Ionensorte den Wert der jeweiligen thermodynamischen Größe Null zu setzen. Die Wahl ist auf das H<sup>+</sup>-Ion gefallen (siehe dazu auch die Diskussion im Kap. 24.5). Für Berechnungen mit Werten aus den Tabellen ist diese Nullsetzung unerheblich, da sie bei der Berechnung herausfällt.

Als Beispiel soll die Berechnung des Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid bei der Standardtemperatur durchgeführt werden. Die Reaktion ist



und es gilt laut Anhang

$$\Delta G^\ominus = 77,11 + (-131,17) - (-109,72) = 55,66 \text{ kJ/mol} \quad (19.2.1.11)$$

und daher

$$L = \exp(-\Delta G^\ominus/RT^\ominus) = \exp(-55660/8,314 \cdot 298,15) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (19.2.1.12)$$

Dies stimmt mit dem experimentell bei der Standardtemperatur bestimmten Wert von

$$L' = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6 \quad (19.2.1.13)$$

gut überein. Da die Sättigungskonzentrationen des Ag<sup>+</sup> und des Cl<sup>-</sup> in reinem Wasser nur etwa 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup> betragen, ist die Annahme der Idealität sicher erlaubt.

In den Tabellen beziehen sich die Angaben auf eine Standardmolalität von 1 mol/kg Lösungsmittel. Dementsprechend müssten als Konzentrationsmaße im Löslichkeitsprodukt auch Molalitäten verwendet werden. Bei den hier interessierenden stark verdünnten Lösungen darf man mit sehr guter Genauigkeit die Molalitäten durch die Molaritäten ersetzen. Unterschiede zwischen diesen beiden Konzentrationsmaßen fallen nur ins Gewicht bei Lösungsmitteln mit einer von 1 kg/dm<sup>3</sup> verschiedenen Dichte und in stark konzentrierten Lösungen bei allen Lösungsmitteln.

### 19.2.2 Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Unser System entspricht dem im vorhergehenden Kapitel gezeigten. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit setzen wir jetzt aber die Differenziale von  $\mu/T$  gleich.

$$d\left(\frac{\mu_2''}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_2'}{T}\right) \quad (19.2.2.1)$$

$$-\frac{h_2^{o''}}{T^2} dT + R d\ln x_2'' = -\frac{h_2'}{T^2} dT \quad (19.2.2.2)$$

$$\frac{h_2^{o''} - h_2'}{T^2} dT = R d\ln x_2'' \quad (19.2.2.3)$$

$$\boxed{d \ln x_2'' = \frac{\Delta H_L}{RT^2} dT} \quad (19.2.2.4)$$

$\Delta H_L$  ist die Lösungsenthalpie. Wir beschränken uns in der folgenden Diskussionen auf ideale Systeme. Bei der Löslichkeit ist die Annahme idealer Verhältnisse besonders einschränkend, da die Konzentration in der Lösung durch das System und die Temperatur festgelegt ist und eine Beschränkung auf geringe Konzentrationen wie in anderen Fällen nicht möglich ist. Ein weitgehend ideales Verhalten liegt z. B. bei der Löslichkeit von Naphthalin in Benzol vor; Lösungen von Salzen in Wasser zeigen ideales Verhalten nur im Bereich extrem niedriger Konzentrationen.

Bei realen Systemen muss in Gl. (19.2.2.4)  $x_2$  durch die Aktivität  $a_2 = f_2 x_2$  ersetzt werden und  $\Delta H_L$  ist dann die erste Lösungsenthalpie, d. h. die Enthalpieänderung, die beim Lösen von 1 mol Festkörper in einer sehr großen Menge Lösungsmittel auftritt. Leider hängt der Aktivitätskoeffizient  $f_2$  auch noch von der Temperatur ab, so dass weitere Berechnungen für reale Systeme schwierig sind.

Wir bleiben daher bei den idealen Systemen und nehmen an, dass  $\Delta H_L$  nicht von der Temperatur abhängt. Die Integration ergibt:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_L}{RT} + C \quad (19.2.2.5)$$

Entsprechende Auftragungsverfahren sind bereits in früheren Kapiteln diskutiert worden. Üblicherweise ist  $\Delta H_L$  positiv (endothermer Lösungsvorgang). Dies führt zu einem Anstieg der Löslichkeit mit steigender Temperatur, einer Voraussetzung für die Umkristallisation. Es sind aber auch Systeme mit negativer und verschwindender (NaCl/H<sub>2</sub>O) Lösungsenthalpie bekannt.

In einem streng idealen System sollte Gl. (19.2.2.5) bis zu beliebig hohen Molenbrüchen des gelösten Feststoffs erfüllt sein, d. h. im Fall des Naphthalin/Benzol-Systems bis zum reinen Naphthalin. Ist dies der Fall, so gilt

$$0 = -\frac{\Delta H_L}{RT_G} + C \quad (19.2.2.6)$$

wobei  $T_G$  der Schmelzpunkt der gelösten Substanz (Naphthalin!) ist. Eliminierung von  $C$  aus Gl. (19.2.2.5) und (19.2.2.6) ergibt

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_L}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_G} \right) \quad (19.2.2.7)$$

Diese Gleichung kann man auch anders sehen. Der Schmelzpunkt von Naphthalin wird durch den Zusatz von Benzol erniedrigt: Gefrierpunktserniedrigung! Tatsächlich stimmt Gl. (19.2.2.7) mit der Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung (18.3.6) überein.

Wir stellen also fest. In einem idealen System sind Löslichkeit und Gefrierpunktserniedrigung identische Phänomene aus unterschiedlicher Sicht (Was ist Gelöstes? Was ist Lösungsmittel?). Die Lösungsenthalpie und die Schmelzenthalpie stimmen in derartigen Systemen überein. Weiterhin stellen wir fest, dass für  $\Delta H_L = \Delta H_S$  die obige Formel keine lösungsmittelspezifischen Größen mehr enthält, d. h. die Löslichkeit wird durch  $T_G$  und  $\Delta H_S$  vom *Gelösten* bestimmt. Ist dies der Fall, so spricht man von einer streng idealen Löslichkeit.

Einen ähnlichen Fall mit unterschiedlicher Beschreibung des gleichen Effekts hatten wir bereits bei Henry/Raoult kennengelernt. Die folgende Tabelle zeigt die Ähnlichkeiten auf. In beiden Fällen handelt es sich um Löslichkeiten.

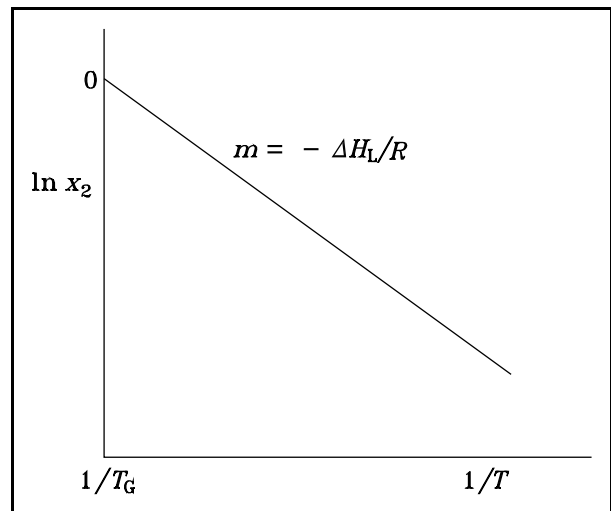
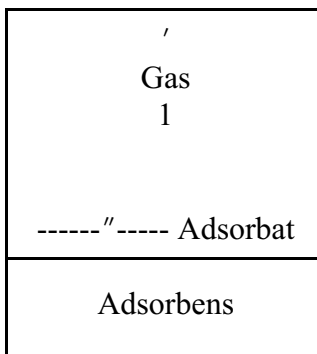


Abb. 68 Löslichkeit und Gefrierpunktserniedrigung

	Gaslöslichkeit	Festkörperlöslichkeit
kleine Konzentration des Gelösten	Henry	Löslichkeit
große Konzentration des Gelösten	Raoult	Gefrierpunktserniedrigung
im Idealfall	Übereinstimmung der Formeln	Übereinstimmung der Formeln
Zusammenhang zwischen den Größen	$p_{O_2} = k_2$	$\Delta H_L = \Delta H_S$

Die Formeln sind natürlich nicht identisch, da bei der Gaslöslichkeit ein  $p,x$ -Zusammenhang und bei der Festkörperlöslichkeit ein  $T,x$ -Zusammenhang untersucht wird.



### 19.3 Adsorption

Wir wollen hier nur die Gasadsorption an einer festen Oberfläche behandeln. Die Thermodynamik der adsorbierten Gasphase kennen wir noch nicht. Wir brauchen ein Analogon zu

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad (19.3.1)$$

Ein naheliegender Ansatz ist

$$\mu_1'' = \mu_1^{0''} + RT \ln \Theta_1 \quad (19.3.2)$$

wobei  $\Theta_1$  der Bedeckungsgrad ist.  $\Theta_1 = 1$  heißt, die Festkörperoberfläche ist gerade mit einer monomolekularen Schicht bedeckt. Das ist auch der Standardzustand für das Adsorbat. Bis zu welchen

Bedeckungsgraden dieser Ansatz gültig ist, muss noch diskutiert werden. Im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur gilt:

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad (19.3.3)$$

$$\mu_1^{\ominus'} + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \mu_1^{0''} + RT \ln \Theta_1 \quad (19.3.4)$$

Mit den üblichen Umstellungen folgt

$$p_1 = C \Theta_1 \quad (19.3.5)$$

Der Gasdruck und der Bedeckungsgrad sollen einander proportional sein. Abb. 69, die das Verhalten vieler Systeme mit Chemisorption (das fehlende "e" ist kein Druckfehler!) darstellt, zeigt, dass die Proportionalität nur für den Bereich geringer Drücke gilt.

Um zu einer das Experiment besser beschreibenden Gesetzmäßigkeit zu kommen, wollen wir die Thermodynamik einmal kurz verlassen und ein kinetisches Modell mit mikroskopischer Betrachtung verwenden. Wir machen einen Ansatz für die Stoffmengenströme über die Phasengrenze hinweg

$$\dot{n}_\downarrow \propto p_1 \quad (19.3.6)$$

$$\dot{n}_\uparrow \propto \Theta_1 \quad (19.3.7)$$

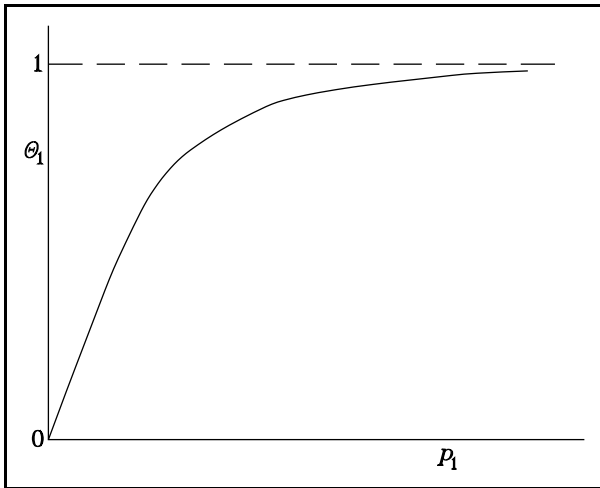


Abb. 69 Bedeckungsgrad als  $f(p)$

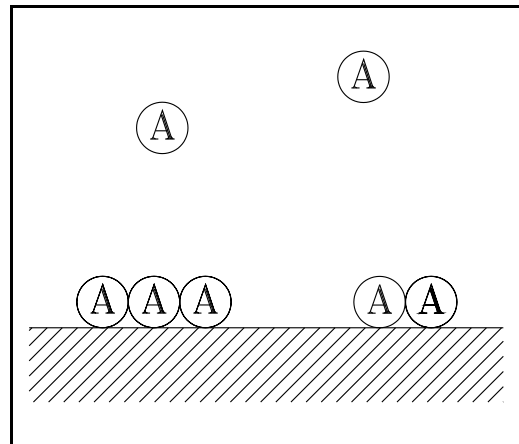


Abb. 70 Oberflächenbedeckung

Im Gleichgewicht müssen diese beiden Ströme gleich werden. Der Ansatz führt auch nur zur Gl. (19.3.5).

Wir wollen daher am Stoffmengenstrom  $\dot{n}_1$  der Adsorption noch eine Verbesserung anbringen:

$$\dot{n}_1 \propto p_1 (1 - \Theta_1) \quad (19.3.8)$$

Der zugefügte Multiplikation  $(1 - \Theta_1)$  beschreibt, dass bei steigender Bedeckung nur die Stöße von Molekülen auf die Oberfläche erfolgreich sein können, die auf einen unbedeckten Teil der Oberfläche treffen (siehe Abb. 70). Im Gleichgewicht folgt jetzt

$$p_1 (1 - \Theta_1) = a \Theta_1 \quad (19.3.9)$$

wobei die Konstante  $a$  eingefügt wurde, die aus der Proportionalität eine Gleichung macht. Auflösung der Gleichung nach  $\Theta_1$  ergibt

$$\Theta_1 = \frac{p_1}{a + p_1} \quad (19.3.10)$$

Diese Gleichung wird als Langmuirsche Adsorptionsisotherme bezeichnet. Der Graph dieser Funktion entspricht der bereits gezeigten Abbildung. Für  $p_1 \ll a$  gilt  $\Theta_1 = p_1/a$  und für  $p_1 \gg a$  gilt  $\Theta_1 = 1$ .

Die Steigung des linearen Teils beträgt  $1/a$  und wird als Adsorptionskoeffizient  $b$  bezeichnet. Mit diesem Adsorptionskoeffizienten lautet die Langmuirsche Adsorptionsisotherme

$$\Theta_1 = \frac{b p_1}{1 + b p_1} \quad (19.3.11)$$

Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme beschreibt die Adsorption gut, wenn es nur zur Ausbildung eines monomolekularen Films auf der Oberfläche kommt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn chemische Reaktionen zwischen Gas und Oberfläche auftreten. Der Vorgang wird daher als Chemisorption bezeichnet. Beispiele dafür sind die Adsorption von  $O_2$  und  $CO$  an einer  $SiO_2$ -Oberfläche. Diese Form der Adsorptionskurve ist nur für Drücke gültig, die erheblich kleiner als der Dampfdruck des flüssigen Gases sind. Beim Erreichen des Dampfdrucks geht die Adsorbatmasse gegen unendlich.

Sind dagegen physikalische Effekte (Dispersions-Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) für die Adsorption verantwortlich, so können sich wegen der größeren Reichweite dieser

Wechselwirkungen auch dickere Filme ausbilden. Wie die Abbildung zeigt, werden dann keine Grenzwerte mehr für die Adsorbatmasse beobachtet. Viele Gase zeigen bei der Adsorption an Aktivkohle diese Erscheinung. Die Beschreibung gelingt in diesen Fällen besser mit der Freundlich'schen Adsorptionsisothermen

$$m_1' = K p_1^{1/m} \quad (19.3.12)$$

$m_1'$  ist die auf die Oberfläche bezogene Adsorbatmasse. Üblicherweise ist  $m \geq 1$ .

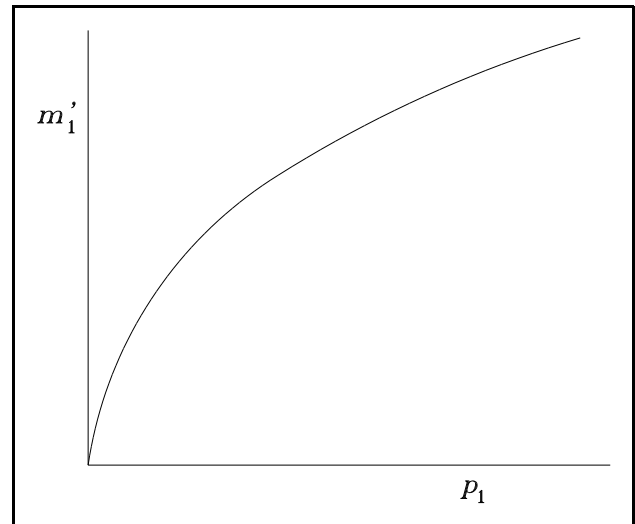


Abb. 71 Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

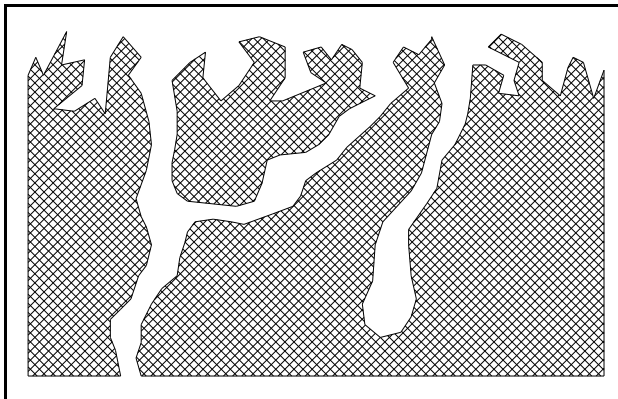


Abb. 72 Oberflächenstruktur

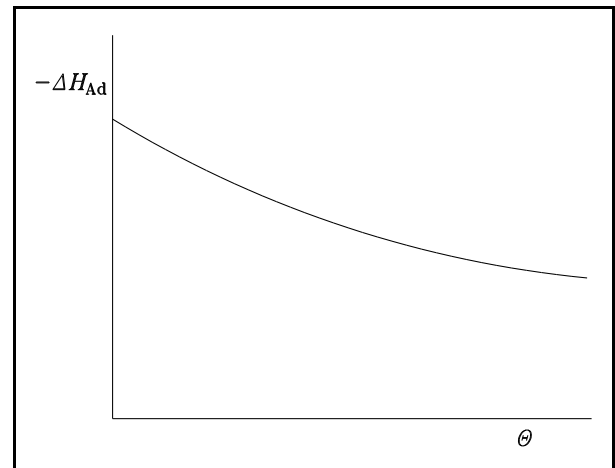


Abb. 73 Abhängigkeit der Adsorptionenthalpie vom Bedeckungsgrad

Die Adsorption eines Gases ist mit einer Temperaturerhöhung verbunden, d. h. es gibt eine Adsorptionenthalpie. Diese liegt bei der Physisorption typischerweise bei etwa - 40 kJ/mol, während sie bei der Chemisorption mit etwa - 150 kJ/mol deutlich höher liegt. Wegen der i. a. starken Zerklüftung der Oberfläche eines Adsorbens (siehe Abb. 72) ist anzunehmen, dass die Gasmoleküle an Stellen mit chemisch/geometrisch unterschiedlichen Strukturen adsorbiert werden. Dies zeigt sich daran, dass die molare Adsorptionenthalpie im Laufe eines Adsorptionsprozesses abnimmt (siehe Abb. 73), da zuerst die "aktiven" Stellen besetzt werden. In der Ableitung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme ist implizit die Annahme einer vom Bedeckungsgrad unabhängigen molaren Adsorptionenthalpie enthalten.

Physisorbierte Moleküle können durch Druckerniedrigung wieder desorbiert werden. Chemisorbierte Moleküle sind erheblich schwieriger oder überhaupt nicht desorbierbar.

Neben der bisher diskutierten Gasadsorption gibt es die Adsorption von gelösten Stoffen an Festkörpern. So wird z. B. die Adsorption von Farbstoffen an Aktivkohle zur Entfärbung von Lösungen bei der Aufarbeitung organischer Reaktionsprodukte verwendet. Zur Beschreibung derartiger Adsorptionen können auch die diskutierten Adsorptionsisothermen verwendet werden, wobei der Druck durch die Konzentration des gelösten Stoffes ersetzt wird und die adsorbierte Menge meist durch das Massenverhältnis Adsorbat/Adsorbens beschrieben wird.

## 20 Gleichgewichte zwischen Phasen beliebiger Zusammensetzung

### 20.1 Nernstscher Verteilungssatz

'
(1) + 2 + 3
''
1 + (2) + 3

Der Nernstsche Verteilungssatz beschreibt die Verteilung eines gelösten Stoffes 3 zwischen zwei Lösungsmitteln 1 und 2, die sich nicht oder nur teilweise mischen. Die beiden Lösungsmittelphasen werden mit ' und '' bezeichnet. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes 3 in beiden Phasen übereinstimmen.

$$\mu_3' = \mu_3'' \quad (20.1.1)$$

$$\mu_3^{0'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{0''} + RT \ln x_3'' \quad (20.1.2)$$

$\frac{x_3'}{x_3''} = \text{const.}$
--------------------------------------

(20.1.3)

Das ist der Nernstsche Verteilungssatz. Anstelle der Molenbrüche dürfen in verdünnten Lösungen auch Konzentrationen verwendet werden.

Gl. (20.1.3) gilt nur, wenn der gelöste Stoff in beiden Phasen in der gleichen Form vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so muss Gl. (20.1.3) modifiziert werden. Als Beispiel wollen wir den Fall diskutieren, dass der gelöste Stoff 3 in der Phase '' nach  $A \rightleftharpoons \nu B$  dissoziiert und in der Phase ' als A vorliegt. Die Nernstsche Gleichung gilt dann nur für die Komponente A, d. h.

$$\frac{c_A'}{c_A''} = \text{const.} \quad (20.1.4)$$

$c_A''$  wird nun mit Hilfe des MWG berechnet

$$K_c' = \frac{(c_B'')^\nu}{c_A''} \quad (20.1.5)$$

$$\frac{c_A' K_c'}{(c_B'')^\nu} = \text{const.} \quad (20.1.6)$$

$$\frac{c_A'}{(c_B'')^\nu} = \text{const.} \quad (20.1.7)$$

Es wird nun angenommen, dass die Dissoziation in der Phase '' weitgehend vollständig ist. Mit

$$c_A'' \ll c_B'' / \nu \quad (20.1.8)$$

folgt

$$c_B'' = \nu {}^0c_A'' \quad (20.1.9)$$

wobei  ${}^0c_A''$  die Gesamtkonzentration in der Phase '' ist. Einsetzen in die Nernstsche Gleichung ergibt

$$\frac{c_A'}{(\nu {}^0c_A'')^\nu} = \text{const.} \quad (20.1.10)$$

oder

$$\frac{c_A'}{(c_A'')^{\nu}} = \text{const.} \quad (20.1.11)$$

In diesem Fall gilt also eine modifizierte Nernstsche Gleichung. Liegt eine Dissoziation (oder Assoziation) in einer Phase vor, so ist es durch eine doppeltlogarithmische Auftragung einer Reihe von Messwerten möglich, die Größe  $\nu$  zu bestimmen.

### 20.2 Destillation

Die Destillation ist das wichtigste Stofftrennverfahren für Mischungen von Flüssigkeiten. Für die Diskussion der Destillation wird der Dampfdruck über Lösungen benötigt, bei denen im Gegensatz zur Annahme beim Raoult'schen Gesetz beide Komponenten einen Dampfdruck aufweisen.

Dampf 1 + 2
" Lösung 1 + 2

Die Gleichheit der chemischen Potentiale der Komponente 1 führt wie im Kapitel 18.1 zur Gl. (18.1.2) hier zu:

$$p_1 = C_1 x_1'' \quad (20.2.1)$$

Analog gilt für die Komponente 2

$$p_2 = C_2 x_2'' \quad (20.2.2)$$

Die Konstanten stimmen mit den Dampfdrücken  $p_{0i}$  der reinen Komponenten überein ( $x_1'' = 1$  ergibt  $p_1 = p_{01}$ )

$$p_1 = p_{01} x_1'' \quad (20.2.3)$$

$$p_2 = p_{02} x_2'' \quad (20.2.4)$$

Dies führt zum  $p,x$ -Diagramm 74, das bei konstanter Temperatur gilt und bei dem  $p$  den Gesamtdruck  $p_1 + p_2$  darstellt. Destilliert wird nun aber bei einem vorgegebenen Gesamtdruck und variabler Temperatur, d. h. es wird ein  $T,x$ -Diagramm benötigt. Wie schon bei der Siedepunkterhöhung in Kap. 18.2 könnte das im Prinzip mit den Gl. (20.2.3), (20.2.4) und der Clausius-Clapeyronschen Gleichung bewerkstelligt werden. Es geht aber einfacher mit der Gleichgewichtsbedingung

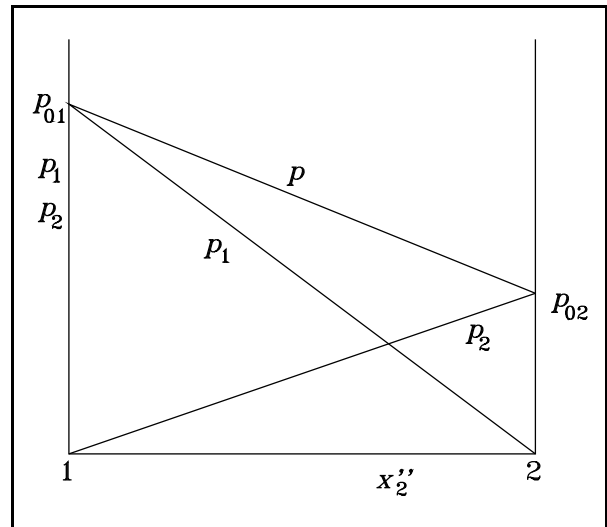


Abb. 74 Dampfdrücke bei der Destillation

$$d\left(\frac{\mu_1'}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_1''}{T}\right) \quad (20.2.5)$$

bei Berücksichtigung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit

$$-\frac{h_1^{o'}}{T^2} dT + R d\ln x_1' = -\frac{h_1^{o''}}{T^2} dT + R d\ln x_1'' \quad (20.2.6)$$

oder

$$-\frac{\Delta H_{V1}}{RT^2} dT = d \ln \frac{x_1''}{x_1'} \quad (20.2.7)$$

wobei  $\Delta H_{V1}$  die Verdampfungsenthalpie der Komponente 1 darstellt. Die jetzt folgende Integration mit zwei Variablen auf der rechten Seite ist möglich, da aus Gl. (20.2.3) durch Einführung des Molenbruchs in der Gasphase

$$p x_1' = p_{01} x_1'' \quad (20.2.8)$$

folgt und daher das Verhältnis  $x_1''/x_1'$  nur von einer Variablen ( $p_{01}$ ) abhängt. Die Integration ergibt

$$\frac{\Delta H_{V1}}{RT} = \ln \frac{x_1''}{x_1'} + C \quad (20.2.9)$$

Die reine Komponente 1 soll beim Druck  $p$  bei der Temperatur  $T_{01}$  siedend

$$\frac{\Delta H_{V1}}{RT_{01}} = C \quad (20.2.10)$$

und daher

$$\frac{\Delta H_{V1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{01}} \right) = \ln \frac{x_1''}{x_1'} \quad (20.2.11)$$

oder

$$\frac{x_1''}{x_1'} = \exp \left( \frac{\Delta H_{V1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{01}} \right) \right) = \exp_1(T) \quad (20.2.12)$$

wobei  $\exp_1$  als Abkürzung für den komplizierten Exponential-Term eingeführt wurde. Analog gilt für die Komponente 2 durch Indexvertauschung

$$\frac{x_2''}{x_2'} = \frac{1 - x_1''}{1 - x_1'} = \exp \left( \frac{\Delta H_{V2}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{02}} \right) \right) = \exp_2(T) \quad (20.2.13)$$

Die Eliminierung von  $x_1''$  wird wie folgt durchgeführt

$$x_1'' = x_1' \exp_1(T) ; \quad 1 - x_1'' = (1 - x_1') \exp_2(T) \quad (20.2.14)$$

$$1 - x_1' \exp_1(T) = \exp_2(T) - x_1' \exp_2(T) \quad (20.2.15)$$

$$\boxed{x_1' = \frac{1 - \exp_2(T)}{\exp_1(T) - \exp_2(T)}} \quad (20.2.16)$$

Eine Auflösung dieser Gleichung nach der Temperatur ist nicht mehr möglich. Die analoge Gleichung für die Komponente 2 erhält man daraus durch Vertauschung der Indizes oder mit  $x_2' = 1 - x_1'$ .

Zur Berechnung eines  $T,x$ -Diagramms wird wie folgt verfahren: Es wird jeweils eine Temperatur  $T$  vorgegeben und mit Gl. (20.2.16) wird  $x_1'$  und daraus  $x_2'$  berechnet. Die zugehörigen Molenbrüche in der flüssigen Phase erhält man aus den Gl. (20.2.12) bzw. (20.2.13). Die Berechnung für eine größere Anzahl von Temperaturen ergibt das  $T,x$ -Diagramm 75.

Bei einer Temperatur stehen eine Dampfphase mit dem Molenbruch  $x_2'$  und eine flüssige Phase mit dem davon abweichenden Molenbruch  $x_2''$  im Gleichgewicht. Die beiden Kurven werden als Tau- und Siedekurve bezeichnet.

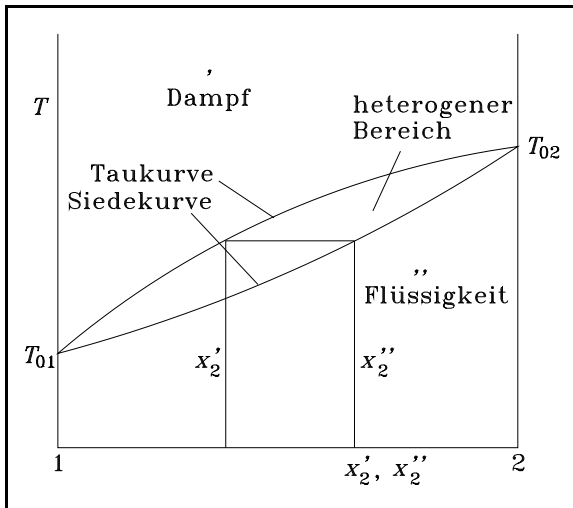


Abb. 75 Tau- und Siedekurve in einem  $Tx$ -Diagramm

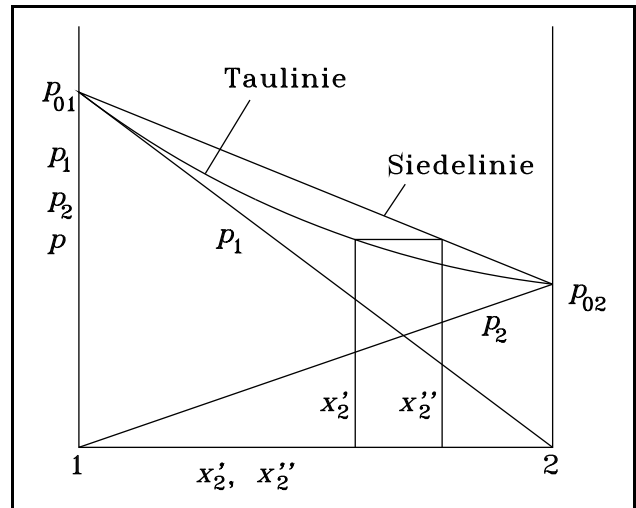


Abb. 76 Tau- und Siedelinie in einem  $px$ -Diagramm

Bis jetzt war das Diagramm der Graph zweier Kurven. Versuchen Sie jetzt das Diagramm als Zustandsdiagramm mit einer flüssigen Phase, einer Dampfphase und einem heterogenen Gebiet zwischen den beiden Kurven zu sehen. Erhitzt man eine flüssige Mischung, so erreicht man irgendwann die Siedekurve, und es bildet sich die erste Dampfblase, deren Zusammensetzung man erhält, indem man isotherm zur Taukurve geht und die Dampfzusammensetzung feststellt. Da der Dampf eine höhere Konzentration der Komponente mit dem niedrigen Siedepunkt (hier 1) enthält, verarmt die flüssige Mischung bei der Destillation an dieser Komponente und der Siedepunkt steigt an. Die Güte der Stofftrennung durch Destillation hängt von der Breite des heterogenen Bereichs (Dicke der Spindel) ab, die wiederum eine Funktion der Differenz der Siedepunkte ist. Die Verdampfungsenthalpien gehen auch in die Kurvenform ein; sie sind jedoch wegen der Pictet-Troutonschen Regel an die Siedetemperaturen gekoppelt.

Die Darstellungsform mit Tau- und Siedelinie ist auch in einem  $p,x$ -Diagramm möglich (siehe Abb. 76). Bisher hatten wir auf der Abszisse nur die Zusammensetzung der flüssigen Phase aufgetragen. Die Gesamtdruckgerade entsprach daher der Siedekurve. Die Zusammensetzung der Gasphase erhält man aus den zugehörigen Partialdrücken. Trägt man die Gesamtdrücke als Funktion der Dampfmolesbrüche auf, so entsteht die durchgebogene Taukurve.

Abweichend vom Konzept, in der PCI nur ideales Verhalten zu behandeln, soll wegen der Wichtigkeit der Destillation in der Chemie das reale Verhalten ohne Entwicklung einer Theorie beschrieben werden. Ideales Verhalten wird nur bei Mischungen ähnlicher Verbindungen, z. B. Alkanen mit ähnlicher Kettenlänge, beobachtet. Sind in einer realen Mischung die Wechselwirkungen in der Mischung geringer als in den reinen Komponenten, so wird dies zu einer erhöhten Flüchtigkeit und damit zu positiven Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz führen. Dies ist der Fall in Aceton/ $CS_2$ -Mischungen (siehe Abbildung,  $t = 35,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Da in dieser Mischung bereits erhebliche Abweichungen von der Nichtidealität auftreten, bildet sich sogar ein Dampfdruckmaximum aus. In Mischungen mit

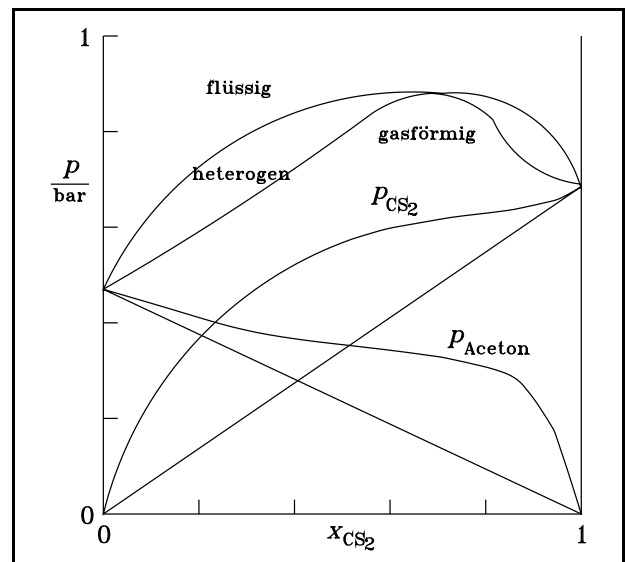


Abb. 77  $px$ -Diagramm von  $CS_2$ /Aceton

geringen Unterschieden in den Dampfdrücken der reinen Komponenten treten derartige Extrema bereits bei geringen Abweichungen von der Idealität auf.

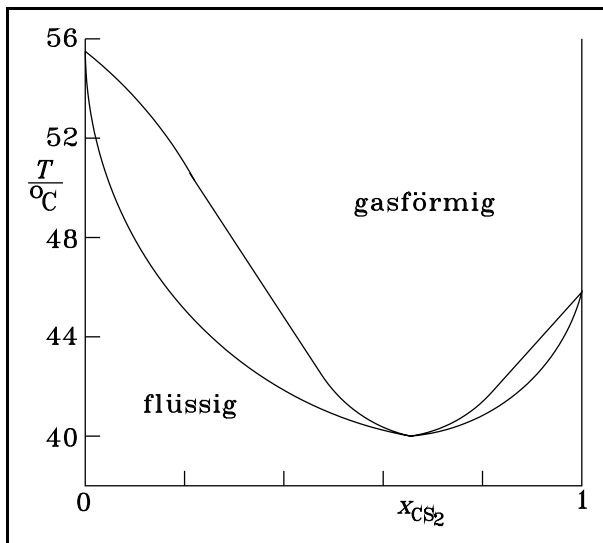


Abb. 78  $T,x$ -Diagramm von  $\text{CS}_2$

Abb. 78 zeigt das entsprechende  $T,x$ -Diagramm bei 1 bar. Das Dampfdruckmaximum führt zu einem Siedepunktminimum. Im Minimum fallen Tau- und Siedekurve zusammen, da sonst zwei Mischungen unterschiedlicher Konzentrationen, die durch keine Phasengrenze getrennt sind, im Gleichgewicht stehen müssten. Das Siedepunktminimum (oder -maximum) wird als azeotroper Punkt bezeichnet. Das entsprechende Gemisch wird als Azeotrop bezeichnet. Ein Azeotrop lässt sich durch Destillation nicht auftrennen. Starke Wechselwirkungen in einer Mischung führen zu einer Verminderung der Flüchtigkeit und zu negativen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Oft werden in solchen Mischungen Dampfdruckminima und Siedepunktmaxima und entsprechende Azeotrope beobachtet. Ein Beispiel dafür ist das System Aceton/Chloroform.

### 20.3 Mischungslücken

Wasser und Hexan mischen sich nur sehr geringfügig miteinander. Das ist offensichtlich eine Folge extremer Unterschiede in den Wechselwirkungen. Wasser bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus und zeigt starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Hexan zeigt derartige Wechselwirkungen nicht. In einer Wasser/Hexan-Mischung müssten daher Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vermindert werden. Die Mischung ist daher energetisch ungünstig und die beiden Phasen verbleiben weitgehend ungemischt. Der Konzentrationsbereich, in dem das System zweiphasig vorliegt, wird als Mischungslücke bezeichnet. Die Thermodynamik lässt eine Beschreibung dieses Verhaltens zu. Dabei können wir nicht auf unsere bisher angewendeten Verfahren zurückgreifen, sondern müssen eine Stabilitätsbetrachtung machen.

Bei der Herleitung der Gibbs-Duhemschen Gleichung in Kap. 15.2 hatten wir die Gleichung

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (20.3.1)$$

bei  $p, T = \text{const.}$  abgeleitet. Wir berechnen jetzt die molare Freie Enthalpie  $g$  in der Mischung

$$g = \frac{G}{\sum n_i} = \sum x_i \mu_i \quad (20.3.2)$$

Für ein binäres, ideales System gilt:

$$g = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \mu_1^\circ + x_1 RT \ln x_1 + x_2 \mu_2^\circ + x_2 RT \ln x_2 \quad (20.3.3)$$

Die gestrichelt gezeichnete Gerade in der Abb. 79 stellt die Summe  $x_1 \mu_1^\circ + x_2 \mu_2^\circ$  dar; das entspricht dem völlig ungemischten, heterogenen System. Dazu kommen jetzt die beiden Mischungsterme  $x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$ . Wegen  $x_1, x_2 < 1$  sind diese Terme kleiner als Null. An den Rändern gehen die Kurven wegen  $\ln x_i \rightarrow -\infty$  für  $x_i \rightarrow 0$  mit senkrechter Steigung nach unten. Wir untersuchen jetzt die Mischung  $m$  bezüglich eines möglichen Zerfalls in die zwei Phasen  $a$  und  $b$ . Die heterogene Mischung  $m$  hätte die molare Freie Enthalpie  $g_m'$  und diese liegt höher als die der homogenen Mischung  $g_m$ . Da nun  $g$  im Gleichgewicht minimal sein muss, ist offensichtlich die homogene Mischung stabil gegen einen Zerfall in diese beiden Phasen. Wir stellen allgemein fest: Liegt die

molare Freie Enthalpie einer homogenen Mischung tiefer als jegliche Sekante zwischen zwei anderen Kurvenpunkten, so ist diese homogene Mischung stabil gegen Entmischung. Offensichtlich ist dies für alle Zusammensetzungen der Fall, wenn die molare Freie Enthalpie-Kurve eine positive Krümmung aufweist, d. h. für

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (20.3.4)$$

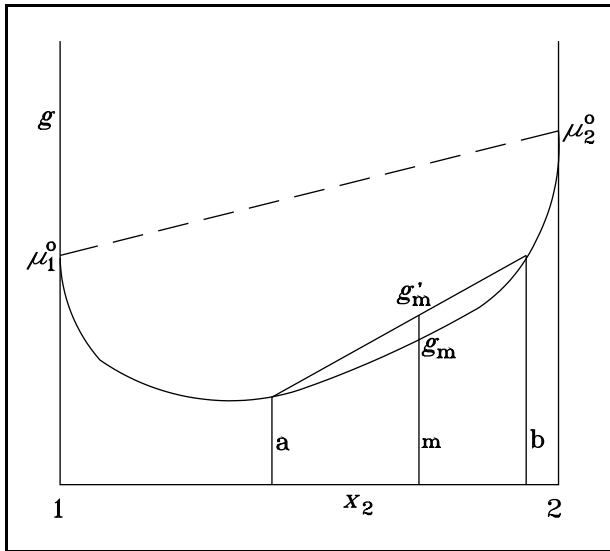


Abb. 79  $g$  in einer idealen Mischung

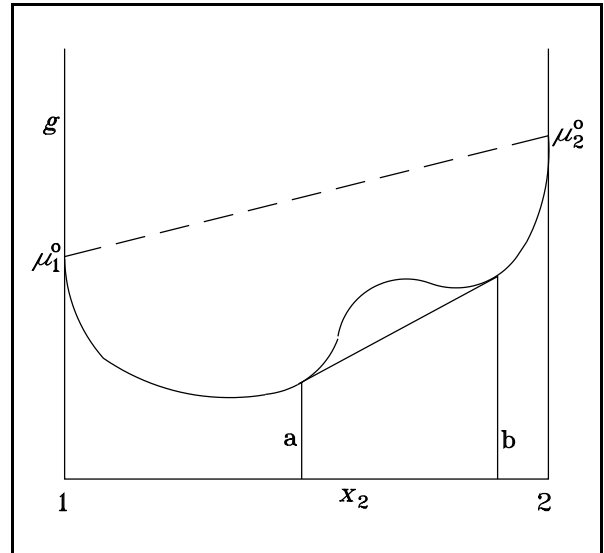


Abb. 80  $g$  in einer Mischung mit Abweichungen vom idealen Verhalten

In nichtidealen Systemen kann es nun zu positiven Abweichungen von der idealen Kurve kommen (siehe Abb. 80). In diesem Fall zerfallen alle Mischungen zwischen den Zusammensetzungen  $a$  und  $b$  in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen  $a$  und  $b$ , da in diesem Bereich die Sekante niedriger liegt als die molare Freie Enthalpie-Kurve.  $a$  und  $b$  sind die Mischungen, die eine gemeinsame Tangente aufweisen. Diese Tangente ist die tiefstliegende Sekante.

Die Breite einer Mischungslücke, d. h. der Bereich der heterogenen Mischung, hängt sicherlich von

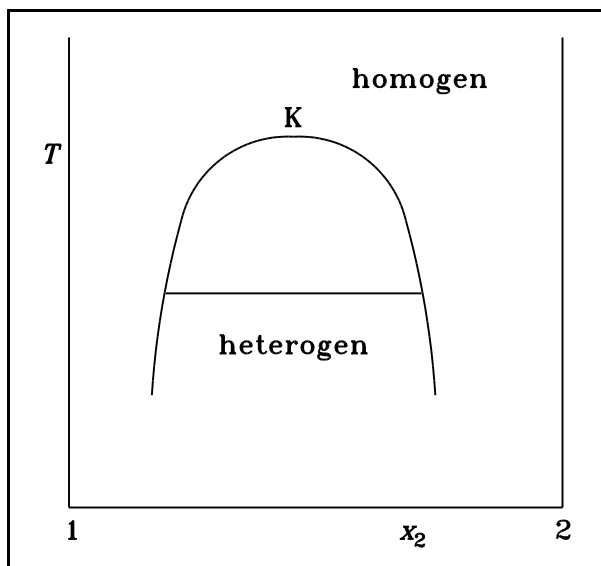


Abb. 81 Mischungslücke mit oberem kritischen Entmischungspunkt

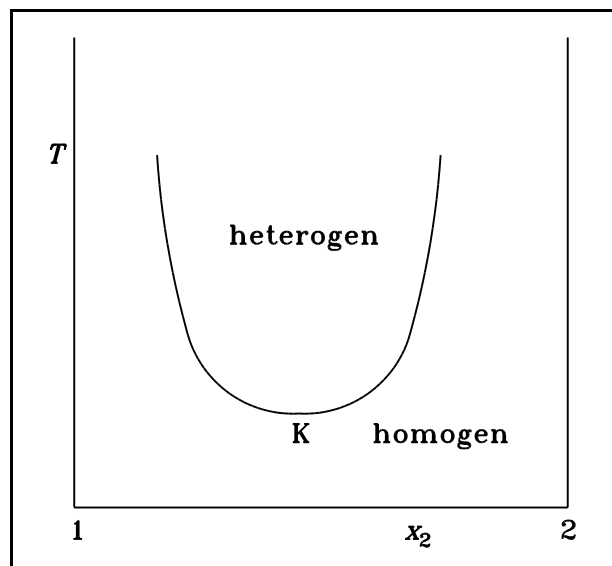


Abb. 82 Mischungslücke mit unterem kritischen Entmischungspunkt

der Temperatur ab, da in Gl. (20.3.3), die den idealen Anteil beschreibt, alle Glieder von der Temperatur abhängen. Diese Abhängigkeit führt in den meisten Fällen zu einer Temperaturabhängigkeit entsprechend Abb. 81. Die eingezeichnete Gerade verbindet zwei Konzentrationen, in die bei dieser Temperatur alle Mischungen mit dazwischenliegender Konzentration zerfallen. Bei höheren Temperaturen wird die Breite der Mischungslücke geringer und verschwindet schließlich bei einer bestimmten Temperatur. Dieser Punkt K wird als oberer kritischer Entmischungspunkt bezeichnet. Dass i. a. ein oberer kritischer Entmischungspunkt entsteht, hängt damit zusammen, dass wegen der Temperaturabhängigkeit in den Mischungstermen in Gl. (20.3.3) die Tendenz zu einer vollständigen Mischbarkeit bei hohen Temperaturen zunimmt (Abb. 81, Beispiel: Hexan/Anilin). Spezielle Wechselwirkungen können jedoch auch eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit (unterer kritischer Entmischungspunkt, Abb. 82, Beispiel: Wasser/Diethylamin) und sogar zwei kritische Entmischungspunkte hervorrufen (Beispiel für zwei getrennte Mischungslücken: Abb. 83, Benzol/Schwefel; Beispiel für eine geschlossene Mischungslücke: Abb. 84, Wasser/Nikotin). Im Fall des Benzol/Schwefel-Systems hängt die obere Mischungslücke mit Änderungen in der Struktur des flüssigen Schwefels zusammen.

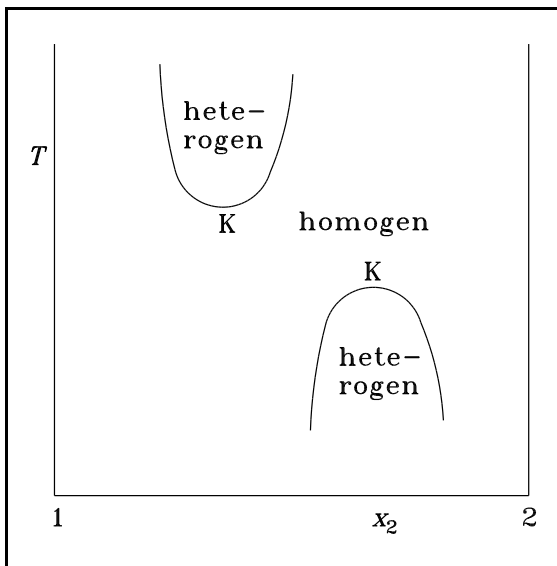


Abb. 83 Zwei getrennte Mischungslücken

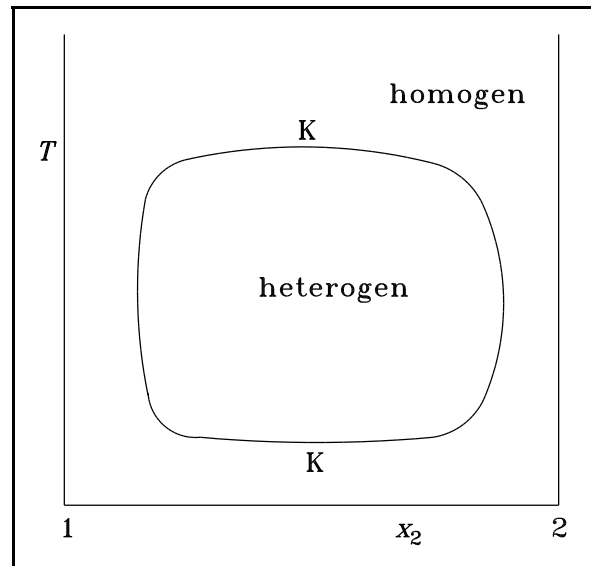


Abb. 84 Geschlossene Mischungslücke

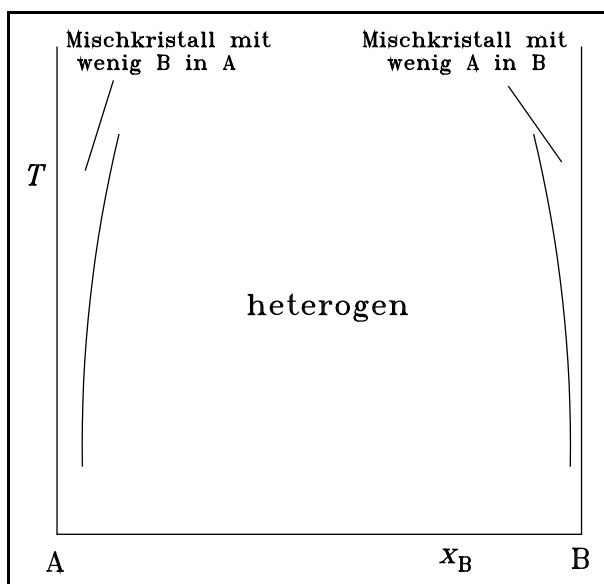


Abb. 85 Mischungslücke bei festen Phasen

Experimentell werden Mischungslücken bestimmt, indem eine homogene Mischung beim Vorliegen einer oberen kritischen Entmischungstemperatur langsam abgekühlt wird. Beim Erreichen der Mischungslücke wird die vorher klare Flüssigkeit durch die Entmischung trübe. Dieses Verfahren wird für alle interessierenden Konzentrationen wiederholt.

Im festen Zustand ist die Nichtmischbarkeit der Normalzustand. Mischkristalle mit vergleichbaren Konzentrationen beider Komponenten werden nur in Systemen mit sehr ähnlichen Eigenschaften bezüglich Wechselwirkungen und Molekülgröße beobachtet. Häufig wird jedoch eine Mischkristallbildung bei sehr geringen Konzentrationen einer Komponente beobachtet. Üblicherweise nimmt die Breite der Mischkristallbildung mit der Tempera-

tur zu (siehe Abb. 85). Ein oberer kritischer Entmischungspunkt wird i. a. nicht ausgebildet, da die Substanz vorher schmilzt (s. Kap. 21.2).

Die bisherige Diskussion hat sich auf binäre Systeme beschränkt. In der Technik sind häufig auch Systeme mit mehr als zwei Komponenten von Interesse. Daher sollen hier noch die ternären Systeme, d. h. Systeme mit drei Komponenten, kurz behandelt werden. Die Darstellung solcher Systeme erfolgt in Dreiecksdiagrammen.

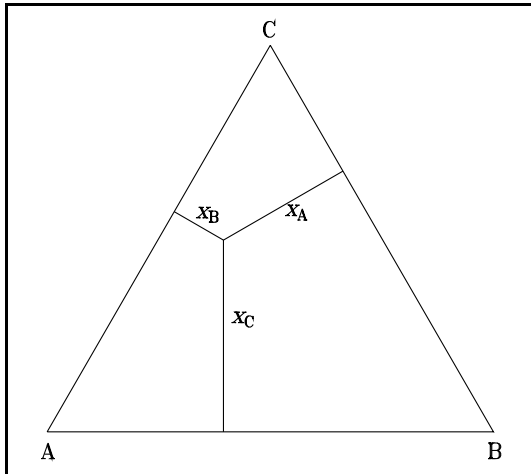


Abb. 87 Dreiecksdiagramm

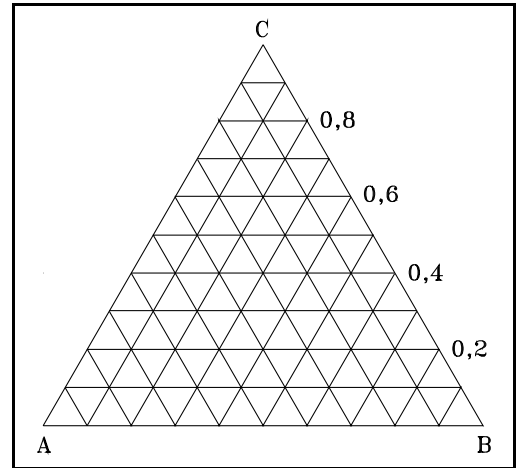


Abb. 86 Dreiecksdiagramm mit Molenbruchskala

In den Dreiecksdiagrammen wird jedem Punkt eine Zusammensetzung  $x_A$ ,  $x_B$  und  $x_C$  zugeordnet, wobei  $x_A$  durch die Länge des Lots auf die zu A gegenüberliegende Seite bestimmt wird und die Dreieckshöhe dem Molenbruch 1 entspricht. Die Bedingung  $x_A + x_B + x_C = 1$  ist in einem Dreiecksdiagramm immer erfüllt, da die Summe der Lote eines Punkts in einem gleichseitigen Dreieck konstant ist und einer Höhe entspricht. Käufliche Dreiecksdiagrammpapiere enthalten bereits Parallelen zu den Dreiecksseiten und gestatten eine vereinfachte Konzentrationsablesung.

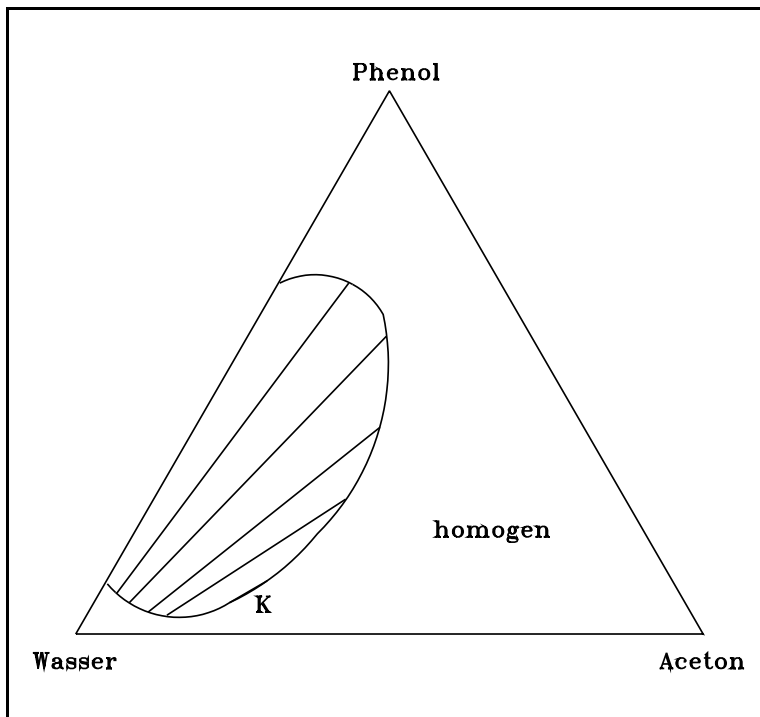


Abb. 88 Ternäres System Wasser/Phenol/Aceton bei 40 °C

Als Beispiel für ein ternäres System mit einer teilweisen Mischbarkeit soll das System Wasser/Phenol/Aceton behandelt werden. Von den drei binären Systemen auf den Dreiecksseiten zeigt Phenol/Wasser eine Mischungslücke, während Wasser und Aceton sowie Aceton und Phenol vollständig mischbar sind. Abb. 88 zeigt die Mischbarkeit bei einer Temperatur von 40 °C. Die eingezeichneten Geraden verbinden Konzentrationen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Diese Geraden werden als Konnoden bezeichnet. Mit steigender Acetonkonzentration wird die Länge der Konnoden kleiner. An der mit K bezeichneten Stelle verschwindet schließlich die Konnodenlänge. K wird als kritischer Entmischungspunkt bezeichnet. Das Diagramm zeigt, dass Aceton auf das Phenol/Wasser-System als Lö-

sungsvermittler wirkt. Derartige Effekte finden in der Technik und in der präparativen organischen Chemie häufig Verwendung.

Das Dreiecksdiagramm gestattet die Darstellung der Mischbarkeit bei einer Temperatur. Soll die Temperaturabhängigkeit der Mischbarkeit dargestellt werden, so muss die dritte Dimension zu Hilfe genommen werden. Die Darstellung erfolgt in einem Prisma mit dreieckigem Querschnitt.

Die Mischungslücke wird durch eine Fläche im Raum dargestellt. Auf den Seitenflächen werden die oben diskutierten binären Mischungslücken dargestellt.

Wie stellt man eine Mischungslücke in einem quaternären System dar?

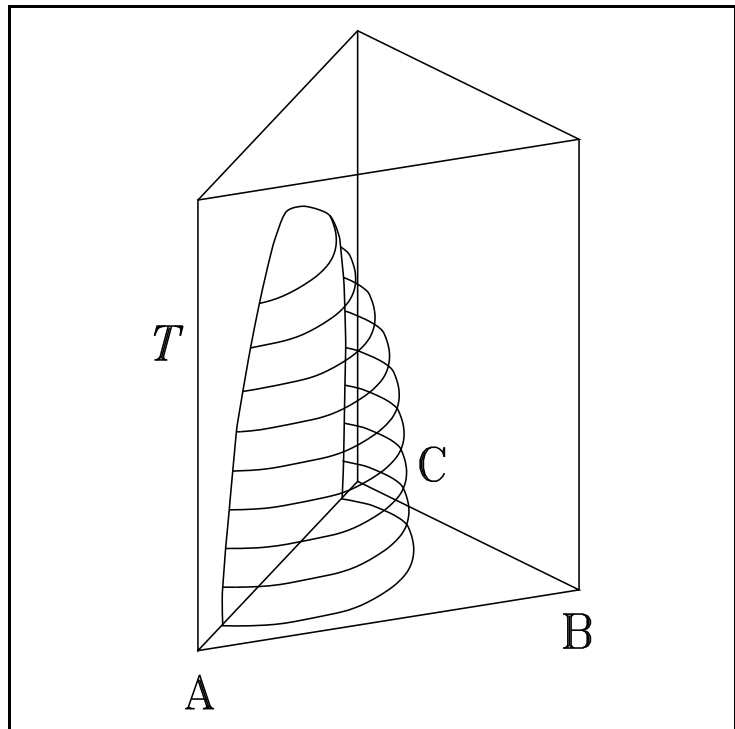


Abb. 89 Darstellung der Temperaturabhängigkeit in einem ternären System

## 21 Zustandsdiagramme binärer Systeme

Die  $p, T$ - und  $p, v, T$ -Zustandsdiagramme von Einkomponentensystemen wurden bereits im Kap. 17 behandelt. Bei den Zweikomponentensystemen oder binären Systemen kommt als weitere Größe die Zusammensetzung hinzu, so dass eine vollständige Darstellung des  $p, v, T, x$ -Diagramms vierdimensional wäre. I. a. interessieren nun die Größen  $p$  und  $v$  weniger, so dass die zweidimensionale Auftragung im  $T, x$ -Diagramm bei festem Druck und variablem (aber nicht dargestellten) Volumen ausreichend ist.

### 21.1 Siedegleichgewicht

Die  $T, x$ -Zustandsdiagramme für das Siedegleichgewicht sind zum Teil bereits im Kap. 20.2 behandelt worden. Bezüglich der Form des Diagramms sind die drei abgebildeten Fälle zu unterscheiden:

- 1) ideale Systeme
  - 2) Systeme mit einem Siedepunktmaximum
  - 3) Systeme mit einem Siedepunktminimum
- Zwischen diesen drei Fällen gibt es Übergänge mit unterschiedlich starken Abweichungen von der Idealität.

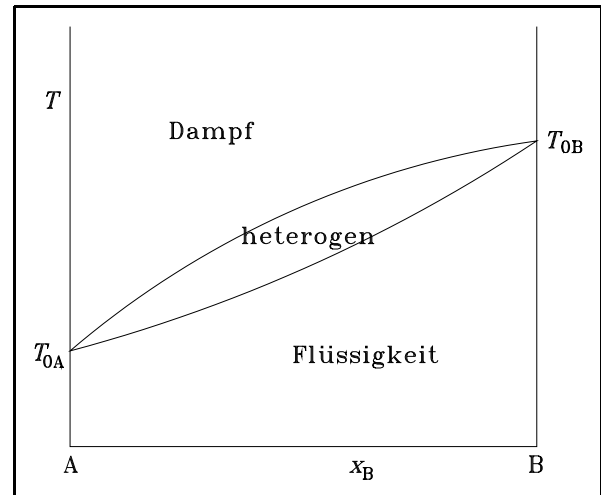


Abb. 90 Siedegleichgewicht eines idealen Systems

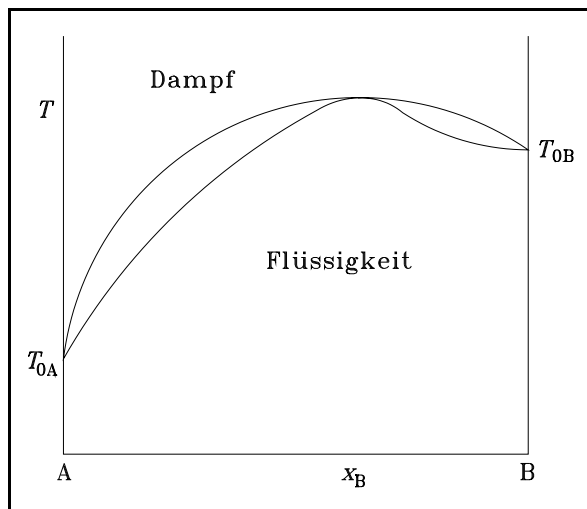


Abb. 92 Siedegleichgewicht mit Siedepunktmaximum

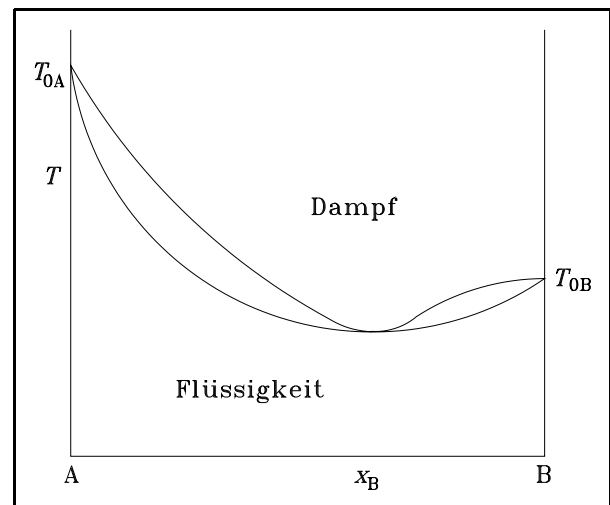


Abb. 91 Siedegleichgewicht mit Siedepunktminimum

Die Diskussionen in den Kapiteln 20.2 und 20.3 haben gezeigt, dass die Abweichung von der Idealität nicht nur die Form der Tau- und Siedekurve beeinflusst, sondern auch zu Mischungslücken führen kann. Abb. 93 zeigt das Zustandsdiagramm für die flüssige und gasförmige Phase einer Mischung mit einer Mischungslücke. Die Mischungslücke wird durch die im Vergleich zu den Komponenten zu geringe Wechselwirkung in der hypothetischen, homogenen Mischung verursacht. Dies führt zu einer starken Flüchtigkeit der Mischung und damit zu einem Siedepunktminimum. Im Diagramm 93 wird die homogene Mischung vor Erreichen des Siedepunkts noch erreicht. Ist dies nicht mehr der Fall, so entstehen Zustandsdiagramme vom Typ der Abb. 94. Bei niedrigen Temperaturen zerfällt die eingezeichnete Mischung 0 in zwei flüssige Phasen. Mit zunehmender Temperatur wird die waagerechte Linie erreicht und es bildet sich die erste Dampfblase. Die miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen sind mit 1 und 2 gekennzeichnet.

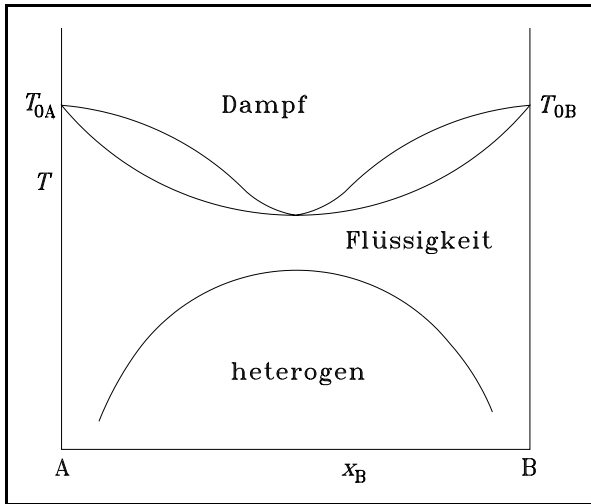


Abb. 93 Siedediagramm mit Mischungslücke

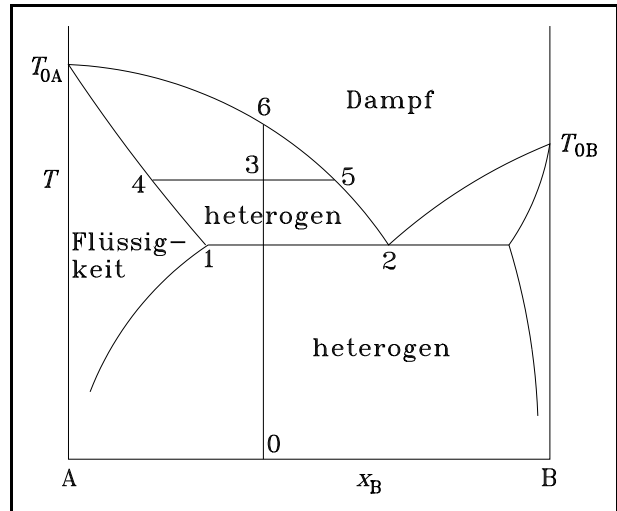


Abb. 94 Siedediagramm mit Mischungslücke

Für die miteinander im Gleichgewicht stehenden Stoffmengen gilt bei allen heterogenen Phasen das "Hebelgesetz"

$$n_2(x_2 - x_0) = n_1(x_0 - x_1) \quad (21.1.1)$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Stoffmengen der Phasen 1 und 2 kennzeichnen und die  $x$  den Molenbruch der Komponente A oder B darstellen. Das Hebelgesetz resultiert aus der Gleichung

$$(n_1 + n_2)x_0 = n_1x_1 + n_2x_2 \quad (21.1.2)$$

die sowohl für die Komponente A als auch für B gültig ist. Gl. (21.1.1) folgt daraus durch eine Umstellung.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung nach 3 wandern die miteinander im Gleichgewicht stehende Gasphase 5 und die flüssige Phase 4 auf der Tau- und Siedekurve des linken Spindelteils unter einer entsprechenden Verschiebung der Stoffmengen der Phasen nach oben. Wird schließlich der Punkt 6 erreicht, so verschwindet der letzte Tropfen Flüssigkeit, und es entsteht eine homogene Dampfphase.

Bei einer extremen Entmischung in der flüssigen Phase (z. B. Hg/H<sub>2</sub>O) fällt die seitliche Begrenzung der Mischungslücke und die Siedekurve mit den Ordinaten zusammen und es resultiert das dargestellte Zustandsdiagramm. Bei starken Differenzen in den Siedepunkten bewegt sich der Punkt 1 mehr oder weniger vollständig zur Seite der flüchtigeren Komponente.

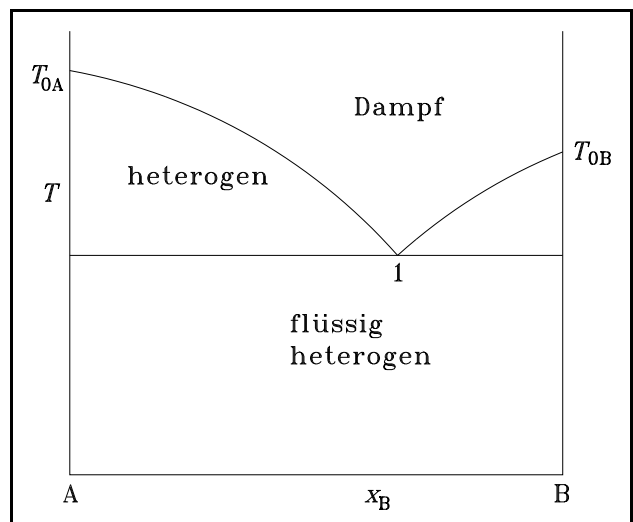


Abb. 95 Siedediagramm mit extremer Mischungslücke

### 21.2 Schmelzgleichgewicht

Die vollständige Mischbarkeit in der festen Phase (Mischkristallbildung) ist an sehr ähnliche Eigenschaften der Komponenten (Größe, Gittertyp, Wechselwirkungen) gebunden. Beispiel dafür sind die Systeme Ag/Au und Naphthalin/ $\beta$ -Naphthol. Im Falle idealen Verhaltens stimmt die Form der Kurven des Schmelzgleichgewichts mit denen für das Siedegleichgewicht idealer Systeme überein, da die in Kap. 20.2 durchgeführte Herleitung ab Gl. (20.2.5) auch für das Schmelzgleichgewicht gültig ist. Die Taukurve entspricht der Liquiduskurve und die Siedekurve der Soliduskurve. Erhitzt man den Mischkristall mit der Zusammensetzung 0, so bildet sich beim Punkt 1 die erste Schmelze mit der Zusammensetzung 2. Beim weiteren Erhitzen wandern die miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen auf der Solidus- und Liquiduskurve nach rechts oben.

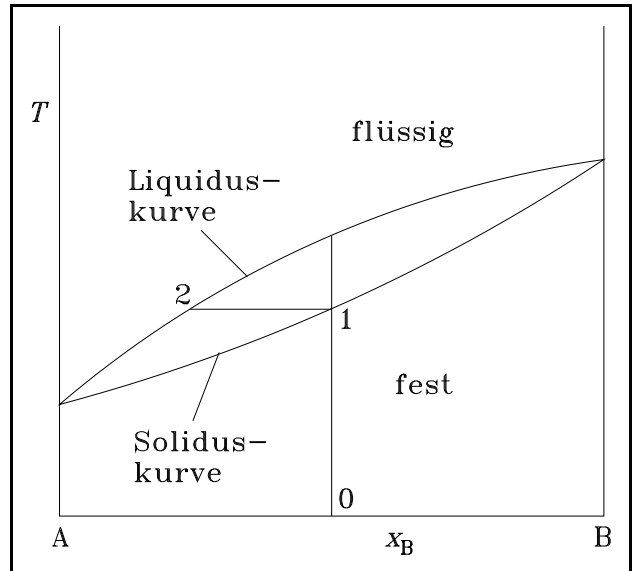


Abb. 96 Schmelzdiagramm

Die Mengenverhältnisse verschieben sich entsprechend dem Hebelgesetz. Voraussetzung dafür ist, dass durch langes Warten über die Diffusion die feste und flüssige Phase jeweils homogen vorliegt. Dies wird i. a. nicht erreicht. Daher sind aus einer Schmelze entstandene Mischkristalle i. a. inhomogen aufgebaut. Sie enthalten im Vergleich zur mittleren Konzentration im Kern höhere Konzentrationen der höher schmelzenden Komponente und außen entsprechend höhere Konzentrationen der niedriger schmelzenden Komponente.

Nichtideales Verhalten der Mischungen ist bei den Schmelzgleichgewichten der Normalfall und es werden häufig die beim Siedegleichgewicht bereits diskutierten Kurvenformen beobachtet. Abb. 97 zeigt als Beispiel das System Kupfer/Gold. Das hier beobachtete Minimum entspricht *nicht* dem noch zu diskutierenden Eutektikum.

Analog zu den Mischungslücken in der flüssigen Phase bei den Siedegleichgewichten gibt es die Mischungslücken in der festen Phase und ihre Auswirkungen auf das Schmelzgleichgewicht. Die Abbildungen 98 - 101 zeigen drei charakteristische Fälle mit zunehmender Breite der Lücke.

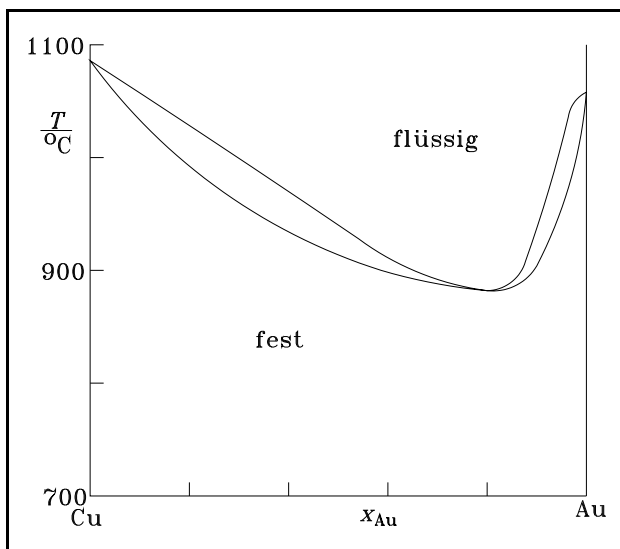


Abb. 97 Schmelzdiagramm Kupfer/Gold

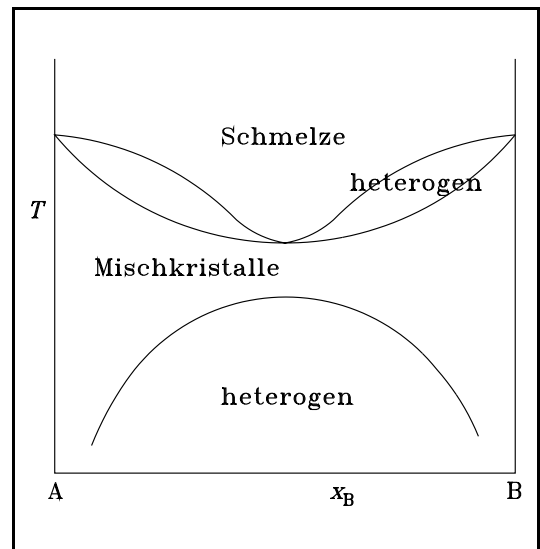


Abb. 98 Schmelzdiagramm mit Mischungslücke

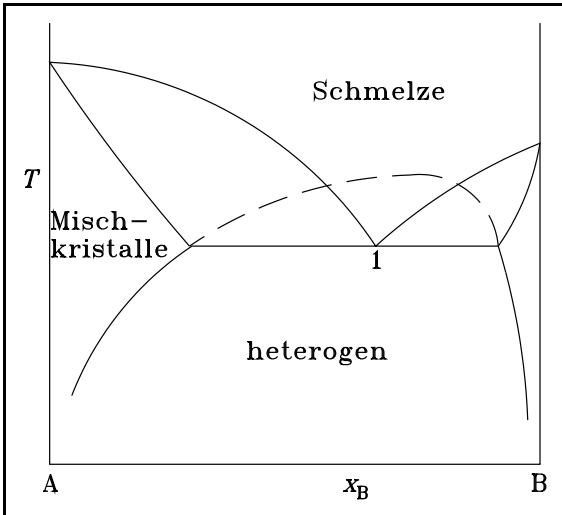


Abb. 99 Schmelzdiagramm mit Mischungslücke

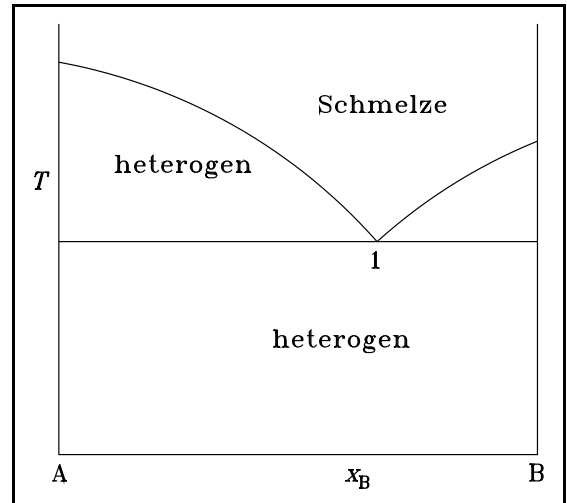


Abb. 100 Schmelzdiagramm mit Mischungslücke

Eine Mischung mit der Zusammensetzung 1 wird als Eutektikum bezeichnet. Eine Mischung mit dieser Zusammensetzung weist den tiefstmöglichen Schmelzpunkt für den vorgegebenen Druck auf. Die Parallele zur Abszisse durch 1 wird als Eutektikale bezeichnet. Die Liquiduskurven des letzten Beispiels mit der vollständigen Unmischbarkeit in der festen Phase sind nichts anderes als die Gefrierpunkterniedrigungen durch die jeweils andere Komponente.

Bei sehr unterschiedlichen Schmelzpunkten ändert sich die Form der Diagramme etwas (Abbildungen 101 und 102).

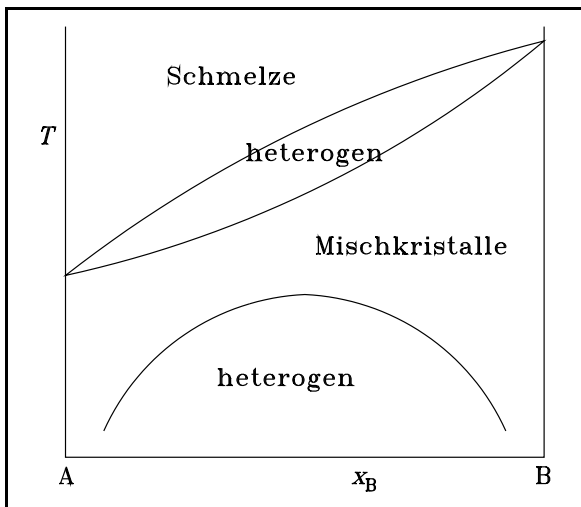


Abb. 101 Schmelzdiagramm mit Mischungslücke

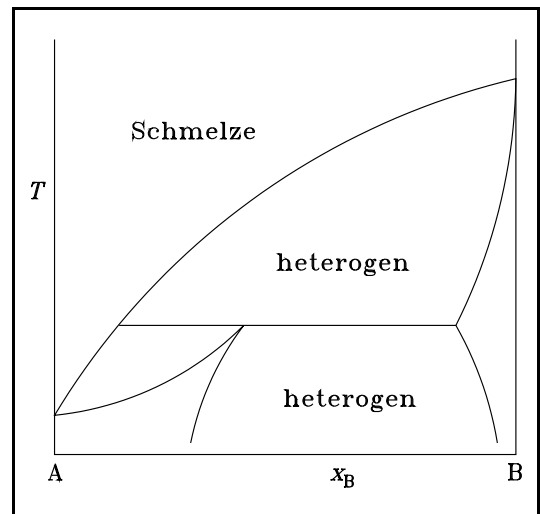


Abb. 102 Schmelzdiagramm mit Mischungslücke

Liegt neben der Mischungslücke in der festen Phase auch eine in der flüssigen Phase vor, so beobachtet man Diagramme vom Typ der Abb. 103. Sie entsprechen einem Diagramm mit Eutektikum, auf dessen eine Liquiduskurve die Mischungslücke aufgesetzt wird.

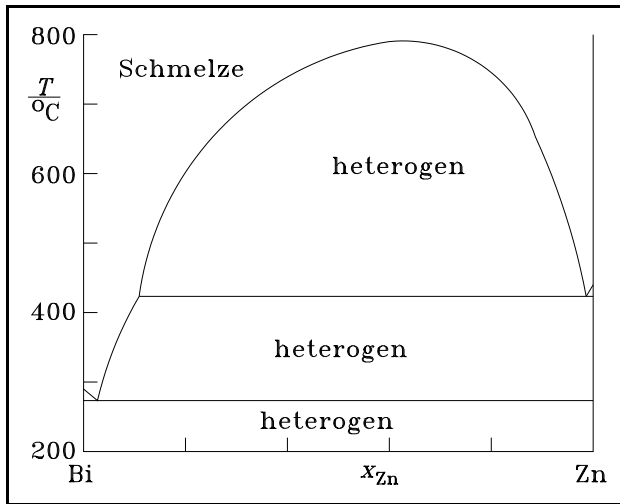


Abb. 103 Schmelzdiagramm mit Mischungslücken in der festen und flüssigen Phase

### 21.3 Verbindungsbildung

In der festen Phase und flüssigen Phase kann es durch unterschiedliche Effekte zur Bildung von Verbindungen kommen (intermetallische Verbindungen, Hydrate usw.). Dies bewirkt i. a. die Ausbildung eines oder mehrerer Maxima in der Liquiduskurve. Das Zustandsdiagramm besteht dann aus zwei oder mehreren Diagrammen (A/AB und AB/B). Da sich wegen der unterschiedlichen Molekülgröße kaum Mischkristalle ausbilden können, entstehen i. a. zwei einfache Diagramme mit Eutektika. Je nach Art der gebildeten Verbindung  $A_nB_m$  liegt die Trennlinie zwischen den Diagrammen bei unterschiedlichen Molenbrüchen. Aufgrund der Gefrierpunktniedrigung von AB durch Zumischen von A bzw. B würde man eine Spitze in der Liquiduskurve erwarten. Das Experiment ergibt jedoch meistens einen abgerundeten Übergang zwischen den Teildiagrammen, da in der flüssigen Phase meistens eine teilweise Dissoziation der Verbindung stattfindet und dies auch eine Gefrierpunktniedrigung ergibt. Diese Dissoziation wird dann durch den Zusatz von A bzw. B zurückgedrängt. Ein Beispiel für ein System mit Verbindungsbildung und abgerundetem Maximum ist das System Mg/Si mit der Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Ein Beispiel für ein System mit einer Spitze ist das System  $\text{H}_2\text{O}$ /Acetanhydrid, das bei 50 Mol-% Essigsäure bildet, die am Schmelzpunkt nicht zerfällt.

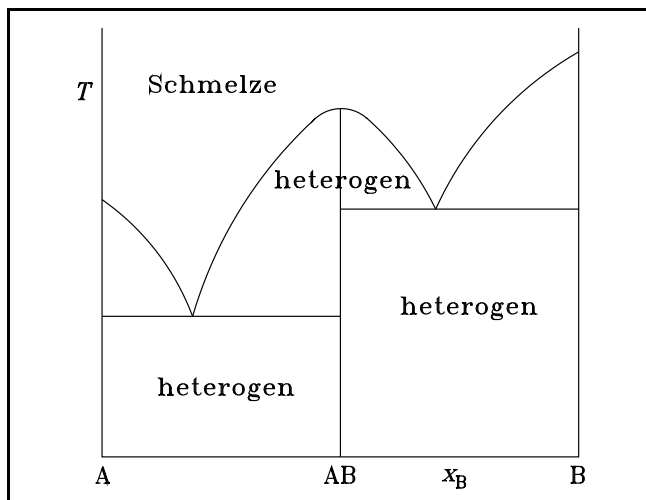


Abb. 104 Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung

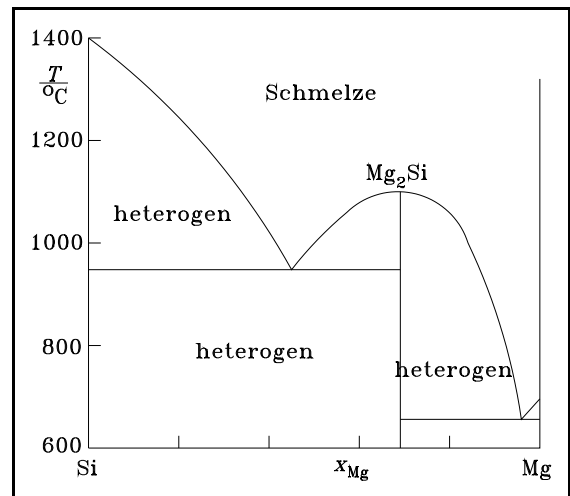


Abb. 105 Schmelzdiagramm Magnesium/Silicium

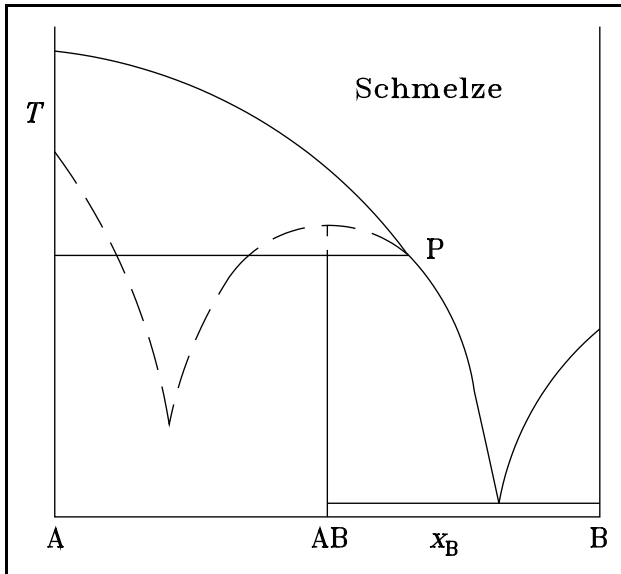


Abb. 106 Schmelzdiagramm mit peritektischem Punkt

Ist die in der festen Phase gebildete Verbindung bis zu ihrem Schmelzpunkt stabil, so spricht man von einem kongruenten Schmelzpunkt oder einem Dystektikum. Zerfällt dagegen die Verbindung vor dem Schmelzen, so bildet sich ein peritektischer Punkt  $P$  aus. In das Diagramm 106 ist zum Verständnis die hypothetische Liquiduskurve eingezeichnet, die entstehen würde, wenn die Verbindung nicht zerfallen würde. Durch den Zerfall bei der Temperatur des peritektischen Punktes – auch inkongruentes Schmelzen genannt – entsteht eine Liquiduskurve, die ein Teilstück der hypothetischen Liquiduskurve des Systems A/B ohne Verbindungsbildung darstellt.

Sehr häufig treten peritektische Punkte bei der Bildung von Hydraten auf. Das folgende Beispiel  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  zeigt insgesamt vier solcher Punkte.

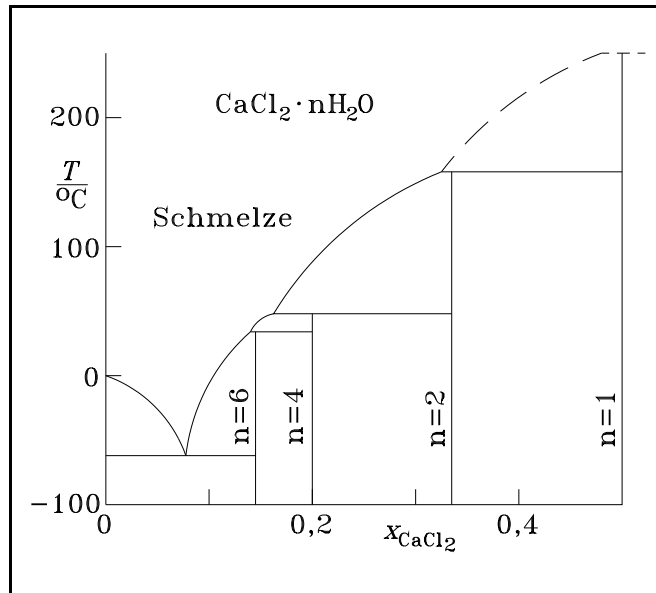


Abb. 107 Schmelzdiagramm  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$