

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P4 – Siedediagramm: Kapitelübersicht

1. Allgemeine Feststellungen (*)
 - 1.1. Einleitung (*)
 - 1.2. Die Definition des Partialdrucks (*)
 - 1.3. Das DALTONSche Gesetz (*)
2. Das Siedeverhalten idealer Mischungen
 - 2.1. Die ideale Mischung (*)
 - 2.2. Das RAOULTSche Gesetz (*)
 - 2.3. Das Dampfdruckdiagramm (*)
 - 2.4. Das Siedediagramm (*)
 - 2.5. Das Hebelgesetz für Konoden (*)
 - 2.6. Die einfache Destillation (*)
 - 2.7. Die Gegenstromdestillation (Rektifikation) (*)
3. Die reale Partialdampfdruckkurve (*)
 - 3.1. Die RAOULTSche Grenzgerade (*)
 - 3.2. Das HENRYsche Gesetz (*)
 - 3.3. Der RAOULTSche und der HENRYsche Aktivitätskoeffizient (*)
4. Das Siedeverhalten realer Mischungen
 - 4.1. Das Dampfdruckdiagramm (*)
 - 4.2. Entropische Effekte
 - 4.3. Das Siedediagramm (*)
5. Vollständige Unmischbarkeit im flüssigen Zustand
 - 5.1. Partial- und Gesamtdampfdruck
 - 5.2. Die Trägerdampfdestillation
 - 5.3. Das Siedediagramm

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P4 – Siedediagramm

1. Allgemeine Feststellungen

1.1. Einleitung

Die Ergebnisse der Untersuchung des **Siedeverhaltens binärer**, d. h. aus zwei Komponenten zusammengesetzter **Mischungen** in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung können auf verschiedene Arten dargestellt werden, von denen zwei im Folgenden eingehender besprochen werden sollen: die relevanten Dampfdrücke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur, diese Darstellung heißt Dampfdruckdiagramm, oder die relevanten Temperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei konstantem Druck, diese Darstellung heißt Siedediagramm.

1.2. Die Definition des Partialdrucks

Da nun Mischungen zweier Komponenten, die beide signifikante Flüchtigkeit aufweisen, betrachtet werden, muss bei der Angabe eines Dampfdrucks stets darauf geachtet werden, ob es sich um den einer der beiden Komponenten oder um den Gesamtdampfdruck über der Mischung handelt. Zu diesem Zweck wird der Begriff des Partialdrucks eingeführt. Der **Partialdruck** p_i einer Komponente i ist **definiert** als der Gesamtdruck p einer Gasmischung, multipliziert mit dem Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasmischung x_i^g :

$$p_i \equiv p \cdot x_i^g. \quad (1)$$

Im Falle von Dämpfen spricht man analog vom **Partialdampfdruck** und dem Gesamtdampfdruck.

1.3. Das DALTONSche Gesetz

Aus dieser Definition folgt sofort und ohne weitere Annahmen das sogenannte **DALTONSche Gesetz**, das besagt, dass die Summe der Partialdrücke stets den Gesamtdruck ergibt:

$$p = \sum_i p_i. \quad (2)$$

Wegen $\sum_i x_i^g = 1$ ist das gemäß $\sum_i p_i = \sum_i p \cdot x_i^g = p \cdot \sum_i x_i^g = p \cdot 1 = p$ aber trivial.

Weiterhin folgt aus der Flüchtigkeit beider Komponenten, dass sowohl die flüssige als auch die gasförmige Phase nicht rein ist, sondern aus beiden Komponenten zusammengesetzt ist, wobei die **Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen im Allgemeinen unterschiedlich** ist. Daher muss auch sauber darauf geachtet werden, ob die Zusammensetzung der flüssigen Phase (oberer Index „l“) oder der gasförmigen Phase (oberer Index „g“) gemeint ist.

2. Das Siedeverhalten idealer Mischungen

2.1. Die ideale Mischung

Im Folgenden soll stets **vollständige Mischbarkeit** in der flüssigen und in der Dampfphase gelten, wenn nicht anders angegeben. Zunächst sollen die Verhältnisse für **ideale Mischungen** beleuchtet werden. In einer idealen flüssigen Mischung zweier Komponenten A und B sind die **Wechselwirkungen A¹-A¹, B¹-B¹ und A¹-B¹ im Mittel gleich groß**. (Von einer idealen Lösung unterscheidet sich die ideale Mischung darin, dass der gelöste Stoff B vor Herstellung der Lösung fest oder gasförmig war. Nach dem (fiktiven) Schmelzen bzw. Kondensieren von B entsteht dann eine ideale Mischung des nun flüssigen B mit dem flüssigen A.)

2.2. Das RAOULTsche Gesetz

Für den Partialdampfdruck p_i **jeder Komponente i einer idealen flüssigen Mischung** gilt nun das **RAOULTsche Gesetz**,

$$p_i = p_i^* \cdot x_i^l \quad (3)$$

Der Partialdampfdruck einer Komponente ist also umso höher, je höher der Anteil dieser Komponente an der flüssigen Mischung ist und je flüchtiger diese Komponente ist (d. h. je höher der Dampfdruck p_i^* der reinen Komponente ist).

(Es wurde bereits festgestellt (P3), dass das RAOULTsche Gesetz in ideal verdünnten Lösungen für das Lösungsmittel gültig ist, da sich die Umgebung eines Lösungsmittelteilchens in einer ideal verdünnten Lösung praktisch nicht von der im Falle des Reinstoffes unterscheidet. Da in einer idealen Mischung die Umgebung für jede Komponente energetisch praktisch gleich zum Falle des jeweiligen Reinstoffes ist, gilt das RAOULTsche Gesetz für jede Komponente in einer idealen Mischung.)

Man bemerke, dass es enorm wichtig ist, zwischen der Zusammensetzung der Gasphase und der flüssigen Phase zu unterscheiden. Während der Partialdampfdruck p_i gemäß seiner Definition, Gl. (1), in jedem Fall proportional zum Stoffmengenanteil in der Gasphase x_i^g ist (mit dem Gesamtdampfdruck als Proportionalitätsfaktor), ist er in idealen Mischungen gemäß dem RAOULTschen Gesetz auch proportional zum Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase x_i^l – aber es ist nicht allgemein möglich, in dieser Weise von der Zusammensetzung der flüssigen Phase auf die Partialdampfdrücke im Dampf darüber zu schließen.

2.3. Das Dampfdruckdiagramm

Wird nun der Partialdampfdruck der beiden Komponenten einer flüssigen binären Mischung gegen den Stoffmengenanteil einer der beiden Komponenten in der flüssigen Phase x_i^l aufgetragen, so sind diese **Partialdampfdruckkurven für ideale Mischungen Geraden**: Wird bspw. gegen x_A^l aufgetragen, so ist $p_A = p_A^* \cdot x_A^l$ und $p_B = p_B^* \cdot x_B^l = p_B^* \cdot (1 - x_A^l) = -p_B^* \cdot x_A^l + p_B^*$. Die beiden Partialdampfdruckkurven **beginnen** also jeweils **beim Druck Null**, wenn die jeweilige Komponente gar nicht

vorliegt ($x_i^l = 0$), und **enden** jeweils **beim Dampfdruck der reinen Komponente p_i^*** , wenn die Komponente rein vorliegt ($x_i^l = 1$).

Gemäß dem DALTONSchen Gesetz kann nun der Gesamtdampfdruck über der Mischung als Summe der Partialdampfdrücke berechnet werden. Die Kurve $p(x_i^l)$, welche den **Gesamtdampfdruck** im Flüssig-Gasförmig-Gleichgewicht **als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase** wiedergibt, heißt **l-Kurve** und ist für **ideale Mischungen** ebenfalls eine **Gerade**:

$$p = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A^l + p_B^* \cdot x_B^l = (p_A^* - p_B^*) \cdot x_A^l + p_B^* \quad (4)$$

Ebenso kann der **Gesamtdampfdruck** im Flüssig-Gasförmig-Gleichgewicht **als Funktion der Zusammensetzung der Dampfphase** gezeichnet werden. Diese Kurve $p(x_i^g)$ heißt **g-Kurve**. Sie ist auch im Falle **idealer Mischung gekrümmt** – jedoch **streng monoton**, weist also kein Extremum (Maximum oder Minimum) auf.

Die Auftragung sowohl der l-Kurve als auch der (darunter liegenden) g-Kurve in dasselbe p, x_i -Diagramm bei konstanter Temperatur heißt **Dampfdruckdiagramm**; dabei ist die x_i -Achse einmal als x_i^l -Achse zu verstehen und einmal als x_i^g -Achse (analog zum Schmelzdiagramm, in dem die x -Achse sowohl für die feste als auch für die flüssige Phase verwendet wird). Die **l-Kurve** und die **g-Kurve** zeigen dabei die **Zusammensetzungen der im Gleichgewicht stehenden flüssigen bzw. gasförmigen Phase** an. Jeder Punkt zwischen den beiden Kurven entspricht einem Zustand, in dem die beiden Phasen koexistieren (gesättigter Dampf), die Zusammensetzungen bei diesem Druck können auf den beiden Kurven abgelesen werden. Bei Drücken oberhalb der l-Kurve liegt hingegen nur die flüssige Phase vor, während bei Drücken unterhalb der g-Kurve nur die gasförmige Phase vorliegt. Bei idealen Mischungen besitzt der Bereich zwischen den beiden Kurven eine lanzettartige Form. Da **bei idealen Mischungen** im Dampfdruckdiagramm außerdem stets die l-Kurve über der g-Kurve liegt, ist die **flüchtigere Komponente**, also die mit dem höheren Dampfdruck im Reinzustand bei derselben Temperatur, **stets im Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert**, sprich ihr Stoffmengenanteil in der Dampfphase ist stets größer als der in der flüssigen Phase (den Fall eines Reinstoffes selbstverständlich ausgenommen).

2.4. Das Siedediagramm

Anstelle der Auftragung des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen und der gasförmigen Phase bei konstanter Temperatur (Dampfdruckdiagramm) kann auch die Flüssig-Gasförmig-Gleichgewichtstemperatur in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen aufgetragen werden, dann bei konstantem Druck; diese Auftragung heißt **Siedediagramm**. Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase $T(x_i^l)$ zeigt die **l-Kurve** an, die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der gasförmigen Phase $T(x_i^g)$ zeigt die **g-Kurve** an. Erneut entspricht ein Punkt zwischen den beiden Kurven einem Zustand,

in dem Flüssigkeit und Dampf koexistieren, und die **Zusammensetzungen bei dieser Temperatur** können auf **l- und g-Kurve** abgelesen werden. Da die Dampfphase bei niedrigen Drücken, aber bei hohen Temperaturen bevorzugt vorliegt, liegt die g-Kurve *im Dampfdruckdiagramm* unterhalb der l-Kurve, *im Siedediagramm* aber oberhalb der l-Kurve. Oberhalb der g-Kurve im Siedediagramm liegt nur die Gasphase vor, unterhalb der l-Kurve liegt nur die flüssige Phase vor. Daher beschreibt die g-Kurve auch, bei welcher Temperatur eine Mischung bestimmter Zusammensetzung aus dem Bereich der Dampfphase in den Koexistenzbereich von flüssiger und Dampfphase eintritt, sprich beginnt zu kondensieren. Daher ist die **g-Kurve im Siedediagramm** auch die **Kondensationskurve** (auch Taukurve genannt). Analog zeigt die **l-Kurve** an, bei welcher Temperatur eine flüssige Mischung beginnt zu siedern, sie ist daher auch die **Siedekurve**. Weder l- noch g-Kurve sind im Falle einer **idealen Mischung** linear, wohl aber **streng monoton**.

2.5. Das Hebelgesetz für Konoden

Während es für eine Mischung bestimmter Gesamtzusammensetzung, die bei einer bestimmten Temperatur in flüssige und Dampfphase zerfällt, leicht ist, die *Zusammensetzung* der beiden Phasen zu bestimmen (sie können an den Schnittpunkten der Konode durch den Punkt im Siedediagramm mit l- und g-Kurve abgelesen werden), bleibt dabei die Frage offen, welche **Menge von jeder Phase** vorliegt. Um diese Frage zu beantworten, wird das sogenannte **Hebelgesetz für Konoden** angewandt. Man suche dazu denjenigen Punkt im Siedediagramm auf, der die betrachtete Gesamtzusammensetzung des Systems bei der betrachteten Temperatur darstellt. Die Konode durch diesen Punkt wird rechts von der l-Kurve (x_i^l) und links von der g-Kurve (x_i^g) begrenzt und durch den Punkt, der die Gesamtzusammensetzung x_i darstellt, in zwei Abschnitte oder „Hebel“ geteilt: der zur Seite der Flüssigkeit hin besitzt die Länge $x_i^l - x_i$, der zum Dampf hin die Länge $x_i - x_i^g$. Je näher die Ausgangszusammensetzung x_i bspw. am Bereich der Flüssigkeit liegt, desto kürzer ist dieser „Hebel“ zur Flüssigkeit hin, aber desto mehr Flüssigkeit sollte vorliegen (das „Gewicht“ an diesem „Hebel“ sollte also höher sein, um in der Analogie zum mechanischen Hebel zu sprechen). Tatsächlich findet man, dass das Verhältnis der Stoffmengen von flüssiger und Dampfphase gleich dem umgekehrten Verhältnis der Länge der „Hebel“ ist:

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{x_i - x_i^g}{x_i^l - x_i} \quad (5)$$

Man sieht hier, dass von einer **Phase eine relativ große Stoffmenge** vorhanden ist, wenn der „Hebel“ **zu dieser Phase eine relativ kleine Länge** aufweist. Wird allgemein das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen I und II betrachtet, so ergibt sich deren Stoffmengenverhältnis zu

$$\frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{x_i - x_i^{\text{I}}}{x_i^{\text{II}} - x_i} \quad (6)$$

Analog kann anstatt des Stoffmengenverhältnisses das Massenverhältnis (oder das Volumenverhältnis etc.) zwischen den beiden Phasen berechnet werden, wenn anstatt der Stoffmengenanteile x_i die Massenanteile (bzw. Volumenanteile etc.) verwendet werden.

Man beachte, dass in obiger Formulierung die **Stoffmenge der gesamten** flüssigen bzw. Dampfphase bestimmt wird (oder zumindest ihr Verhältnis), und nicht etwa die Stoffmenge der Komponente i in den beiden Phasen! Letztere erhält man jeweils, wenn man die Stoffmenge der gesamten Phase mit dem Stoffmengenanteil der Komponente i in dieser Phase multipliziert.

2.6. Die einfache Destillation

Anhand des Siedediagramms können die Vorgänge bei einer **einfachen Destillation** nachvollzogen werden. Wird eine flüssige Mischung mit bestimmter Ausgangszusammensetzung soweit (entlang der Isoplethe, also der Vertikalen gleicher Gesamtzusammensetzung) erhitzt, dass die **l-Kurve** erreicht wird, so bildet sich **neben der flüssigen Phase eine Dampfphase** aus. Deren Zusammensetzung kann am Schnittpunkt der Konode durch den betrachteten Punkt auf der l-Kurve mit der g-Kurve abgelesen werden. Im Falle einer idealen flüssigen Mischung wird im Dampf stets die flüchtigere Komponente (also die mit der niedrigeren Siedetemperatur für den Reinstoff beim betrachteten Druck) angereichert. Wird nun dieser **Dampf abgetrennt und kondensiert**, so erhält man eine Flüssigkeit, in der **diese Komponente gegenüber der Ausgangszusammensetzung angereichert** ist. Die **zurückgebliebene flüssige Phase ist an dieser Komponente verarmt**, die Zusammensetzung ist also entlang der l-Kurve leicht verschoben. Da die ursprüngliche Dampfphase durch Kondensation dem Gleichgewicht entzogen wird, muss sich über der zurückgebliebenen flüssigen Phase **erneut eine Dampfphase bilden**. Damit **verändert sich auch die Zusammensetzung der neuen Dampfphase gegenüber der alten**, nämlich entlang der g-Kurve. Im Verlaufe der Destillation wird kontinuierlich Dampf und damit überproportional viel flüchtigere Komponente entfernt, sodass die flüssige Phase ihre Zusammensetzung immer weiter entlang der l-Kurve ändert und die ständig nachgebildete Dampfphase entlang der g-Kurve. Wird aller im Verlauf der Destillation abgezogener Dampf in ein einziges Gefäß zur Vorlage kondensiert, so besitzt **jeder Tropfen Kondensat eine leicht andere Zusammensetzung als der vorherige**. Bei Abbruch der Destillation liegt also ein Gemisch all dieser unterschiedlich zusammengesetzten Kondensat-Tropfen vor, und die Zusammensetzung des Gesamtkondensats (Destillats) ist (irgend)ein **Mittelwert** aller Werte, die im Verlauf der Destillation auf der g-Kurve durchschritten wurden. Beim Fortgang der Destillation verarmt der Destillationsrückstand immer mehr an der leichter flüchtigen Komponente, sodass schließlich - als letztes Tröpfchen - die weniger flüchtige Komponente praktisch rein vorliegt. Das Destillat hätte dann aber die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Mischung, und man hätte gar keine Auftrennung erzielt. Gewöhnlich destilliert man nur so lange, bis die Siedetemperatur einen vorgegebenen Wert in der Nähe der Siedetemperatur der weniger flüchtigen Komponente erreicht hat.

2.7. Die Gegenstromdestillation (Rektifikation)

An einen einfachen Destillationsschritt können weitere angeschlossen werden, indem das **Destillat wieder zum Sieden** gebracht wird und die neue Dampfphase erneut abgetrennt und kondensiert wird. Mit jedem Schritt wird die flüchtigere **Komponente weiter angereichert**. Prinzipiell kann jeder angestrebte Reinheitsgrad für die flüchtigere Komponente durch ausreichend viele hintereinandergeschaltete Destillationsschritte erreicht werden. Dieses Vorgehen wird als **Rektifizieren** bezeichnet. Dazu wird auf den Kolben, der die Ausgangsmischung enthält, eine **Kolonne** aufgesetzt, die so gestaltet ist, dass sich in ihrem Inneren mehrere Destillationsschritte vollziehen können. Dabei strömt der Dampf nach oben, während die jeweils entstehende Flüssigkeit nach unten fließt, dabei kommt es zum **Stoff- und Energieaustausch**. Man spricht daher auch von einer **Gegenstromdestillation**. Wird umgekehrt die Zusammensetzung des Destillats am Kopf der Kolonne und die Zusammensetzung im Kolben (Sumpf) bestimmt, kann mittels des Siedediagramms die Zahl der theoretisch möglichen hintereinander geschalteten Destillationsgleichgewichte in der Kolonne, d. h. die **Anzahl der theoretischen Trennstufen** (oder der **theoretischen Böden**) der Kolonne, bestimmt werden.

3. Die reale Partialdampfdruckkurve

3.1. Die RAOULTsche Grenzgerade

Die Verhältnisse im Falle idealer Mischungen sind übersichtlich und umso besser gegeben, je chemisch ähnlicher die beiden Komponenten sind. Im allgemeinen Fall werden jedoch Abweichungen auftreten, die am grundlegendsten den Verlauf der Partialdampfdruckkurven betreffen. Im Falle idealer Mischungen sollte jede Partialdampfdruckkurve $p_i(x_i)$ für den gesamten Zusammensetzungsbereich das RAOULTsche Gesetz, Gl. (3), erfüllen, also eine Ursprungsgerade mit der Steigung p_i^* darstellen. Die **reale Partialdampfdruckkurve** wird allerdings auf kompliziertere Weise **gekrümmt** sein.

Für $x_i \rightarrow 1$, also für den Grenzfall des Reinstoffes i , schmiegt sich die Kurve tatsächlich der RAOULTschen Geraden an. Andersherum gesprochen beschreibt das **RAOULTsche Gesetz** also die **Grenztangente** an die reale Partialdampfdruckkurve für den **Grenzfall der reinen Komponente**. (Da dieser Fall dem Lösungsmittel in einer ideal verdünnten Lösung entspricht – die Umgebung eines Teilchens der betrachteten Komponente unterscheidet sich kaum von der im Falle des Reinstoffes –, ist dies auch konform mit der Feststellung (P3), dass das RAOULTsche Gesetz für das Lösungsmittel in ideal verdünnten Lösungen gilt.)

3.2. Das HENRYsche Gesetz

Man findet außerdem, dass die Partialdruckkurve auch für $x_i \rightarrow 0$, also für den Fall stark verdünnter Komponente i , einem linearen Verlauf zustrebt. Die Grenztangente

für diesen Fall besitzt jedoch als Steigung nicht den Dampfdruck der reinen Komponente p_i^* , sie wird also nicht durch das RAOULTsche Gesetz beschrieben (was auch nicht zu erwarten wäre). Das **Grenzgesetz für den verdünnt vorliegenden Stoff in einer ideal verdünnten Lösung** heißt **HENRYsches Gesetz**:

$$p_i = K_{H,i}^x \cdot x_i^I, \quad (7)$$

wobei die Proportionalitätskonstante, also die Steigung der Partialdampfdruckkurve, $K_{H,i}^x$ die sogenannte **HENRY-Konstante** für das betrachtete System ist. Der Index x zeigt an, dass das Gesetz hier unter Verwendung des Stoffmengenanteils x_i^I formuliert wurde. Man findet es auch in alternativen Formulierungen wie $p_i = K_{H,i}^b \cdot b_i^I$ oder $p_i = K_{H,i}^c \cdot c_i^I$, diese enthalten dann umgerechnete HENRY-Konstanten, die durch entsprechend geänderte Indizes (b bzw. c) angezeigt werden.

Im Übrigen kann das HENRYsche Gesetz auch zur Vorhersage von **Gaslöslichkeiten** verwendet werden. Oben wurde das Gesetz so interpretiert, dass bei einem bekannten Stoffmengenanteil der Substanz i in der Flüssigkeit eine bestimmte Menge verdampft und einen bestimmten Partialdampfdruck hervorruft. Man kann es aber auch in der Art lesen, dass ein bestimmter Partialdampfdruck an zu lösendem Gas i vorgegeben wird und sich daraufhin eine bestimmte Menge löst und somit im Gleichgewicht ein bestimmter Stoffmengenanteil einstellt, der Sättigungsstoffmengenanteil.

3.3. Der RAOULTsche und der HENRYsche Aktivitätskoeffizient

Für den Partialdampfdruck einer Komponente in einer flüssigen binären Mischung gibt es also zwei Vorhersagen, die von unterschiedlichen Modellen ausgehen: die Vorhersage des RAOULTschen Gesetzes, ausgehend von einer idealen Mischung, und die des HENRYschen Gesetzes, ausgehend von der ideal verdünnten Lösung. Der reale Partialdampfdruck kann nun jeweils ausgedrückt werden als Produkt des vorhergesagten Drucks mit einem passenden Korrekturfaktor, dem **Aktivitätskoeffizienten**, welcher die **Abweichung vom vorgelegten Modell** beschreibt. Zur Korrektur des RAOULTschen Gesetzes wird der **RAOULTsche Aktivitätskoeffizient f_i** verwendet, zur Korrektur des HENRYschen Gesetzes der **HENRYsche Aktivitätskoeffizient γ_i** (wie in P5 und mit derselben Bedeutung). Die verallgemeinerten Gesetze, die beide denselben realen Partialdampfdruck berechnen, lauten damit

$$p_i = p_i^* \cdot f_i x_i^I, \quad (8)$$

$$p_i = K_{H,i}^x \cdot \gamma_i x_i^I. \quad (9)$$

Beide Beschreibungen sind gleichwertig, sie gehen lediglich von unterschiedlichen Grenzgesetzen aus, die jeweils zum Realfall hin korrigiert werden.

Für $x_i^I \rightarrow 1$ gilt das (normale) RAOULTsche Gesetz und daher ist dann $f_i \rightarrow 1$. Hingegen gilt für $x_i^I \rightarrow 0$ das (normale) HENRYsche Gesetz und daher ist dann $\gamma_i \rightarrow 1$.

4. Das Siedeverhalten realer Mischungen

4.1. Das Dampfdruckdiagramm

Während Dampfdruck- und Siedediagramm für den Fall idealer Mischungen, also $f_i = 1$, bereits diskutiert wurden, kommt es für $f_i \neq 1$ zu Abweichungen in diesen Diagrammen, welche die Gestalt der Kurven sogar qualitativ ändern können. Es empfiehlt sich, bei den Betrachtungen zwischen $f_i < 1$ und $f_i > 1$ zu unterscheiden.

$f_i < 1$ bedeutet, dass der reale Partialdampfdruck niedriger als der vom RAOULTSchen Gesetz vorhergesagte ist, also niedriger als er bei einer idealen Mischung wäre. Es liegt also eine **negative Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz** vor. Die flüssige Phase ist offenbar stabiler als im idealen Fall, sodass die Tendenz zur Verdampfung und somit der Dampfdruck vermindert ist. Dies lässt sich häufig durch eine **Überanziehung** der beiden Komponenten erklären, also eine stärkere Anziehung als in den Reinstoffen. So tritt im System Aceton–Chloroform Überanziehung auf, da innerhalb des reinen Acetons und des reinen Chloroforms jeweils nur schwache dipolare Wechselwirkungen möglich sind, während zwischen dem Sauerstoffatom des Acetons und dem durch die Chlorsubstituenten stark partiell positiv geladenen Wasserstoffatom des Chloroforms eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden kann. Bei chemischen Reaktionen wie zwischen Wasser und einer Mineralsäure wird dies ins Extreme geführt. Infolgedessen tritt für beide Beispiele nicht nur eine negative Abweichung vom RAOULTSchem Gesetz, also vom idealen Dampfdruck, auf, sondern vermutlich auch beim Mischen eine **Volumenkontraktion** ($\Delta_M V < 0$ statt $\Delta_M V^{\text{id}} = 0$), und der Mischungsvorgang ist vermutlich **exotherm** ($\Delta_M H < 0$ statt $\Delta_M H^{\text{id}} = 0$). Die Abweichung der Partialdampfdruckkurven von den RAOULTSchen Geraden nach unten hin führt auch zu einer Abweichung der Gesamtdampfdruckkurve nach unten hin. Ist die Abweichung stark genug, so bildet sich sogar ein **Dampfdruckminimum** in der **l-Kurve** und in der **g-Kurve** aus (wohingegen die beiden Kurven im Falle idealer Mischungen streng monoton sind). Beide Kurven weisen das Minimum an derselben Stelle auf und **berühren sich in diesem Punkt** (auch dies kommt im idealen Dampfdruckdiagramm nicht vor). Die Auswirkungen sollen später am Siedediagramm diskutiert werden.

$f_i > 1$ bedeutet, dass der reale Partialdampfdruck höher als der vom RAOULTSchen Gesetz vorhergesagte ist, also höher als er bei einer idealen Mischung wäre. Es liegt also eine **positive Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz** vor. Die flüssige Phase ist offenbar instabiler als im idealen Fall, sodass die Tendenz zur Verdampfung und somit der Dampfdruck erhöht ist. Dies lässt sich häufig durch eine **Unteranziehung** der beiden Komponenten erklären, also eine schwächere Anziehung als in den Reinstoffen. So tritt im System Aceton–Kohlenstoffdisulfid Unteranziehung auf, da die schwachen dipolaren Wechselwirkungen innerhalb des reinen Acetons durch das Mischen mit CS_2 , dessen Moleküle sich zwischen die Aceton-Moleküle bewegen, gestört werden, ohne dass zu den CS_2 -Molekülen günstigere Wechselwirkungen ausgebildet werden könnten. Infolgedessen tritt nicht nur eine positive Abweichung vom RAOULTSchem Gesetz, also vom idealen Dampfdruck, auf, sondern vermutlich

auch beim Mischen eine **Volumenexpansion** ($\Delta_M V > 0$ statt $\Delta_M V^{\text{id}} = 0$), und der Mischungsvorgang ist vermutlich **endotherm** ($\Delta_M H > 0$ statt $\Delta_M H^{\text{id}} = 0$). Die Abweichung der Partialdampfdruckkurven von den RAOULTSchen Geraden nach oben hin führt auch zu einer Abweichung der Gesamtdampfdruckkurve nach oben hin. Ist die Abweichung stark genug, so bildet sich sogar ein **Dampfdruckmaximum** in der **l-Kurve** und in der **g-Kurve** aus. Beide Kurven weisen das Maximum an derselben Stelle auf und **berühren sich in diesem Punkt**.

4.2. Entropische Effekte

In manchen Fällen sind auch entropische Effekte signifikant. Das Paradebeispiel stellt wohl das System **Wasser–Ethanol** dar. In diesem tritt **Volumenkontraktion** beim Mischen auf und der Mischungsvorgang ist **exotherm**. Offenbar sind also die Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten günstig. Daher wäre eine negative Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz, $f_i < 1$, zu erwarten, also ein vermindertes Bestreben zum Verdampfen. Tatsächlich findet man aber sogar ein **Dampfdruckmaximum**. Grund dafür sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Ethanol. Diese sind zwar **energetisch sehr günstig** – daher die ersten Beobachtungen –, aber sie **strukturieren** die flüssige Phase auch in starkem Maße. Die flüssige Mischung ist also deutlich **stärker geordnet** als im idealen Fall, sie besitzt also eine **niedrigere Entropie**. Dies ist (im Sinne des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik) ungünstig, die flüssige Phase wird dadurch also destabilisiert (denn Verdampfung bedeutet nun einen erhöhten Entropiegewinn). Für dieses System Wasser–Ethanol ist dieser entropische Effekt so stark ausgeprägt, dass er den energetischen Effekt im Hinblick auf den Dampfdruck überwiegt und zu einem Dampfdruckmaximum führt.

4.3. Das Siedediagramm

Abweichungen vom idealen Verhalten beeinflussen ebenso das Siedediagramm. Für den Fall eines **Dampfdruckminimums**, $f_i < 1$, ist die Tendenz zur Verdampfung vermindert. Dies resultiert in einem **Siedepunktmaximum**, in welchem sich **Siede- und Kondensationskurve berühren**. Analog weist ein System mit **Dampfdruckmaximum**, $f_i > 1$, eine erhöhte Tendenz zur Verdampfung aus. Dies resultiert in einem **Siedepunktminimum**, in welchem sich **Siede- und Kondensationskurve berühren**. In beiden Fällen ist dieses Extremum ein ausgezeichneter Punkt im Siedediagramm und wird **azeotroper Punkt** genannt (griech. etwa für „sich beim Sieden nicht ändernd“). Da sich in diesem Punkt l-Kurve und g-Kurve berühren, koexistieren bei dieser Gleichgewichtstemperatur **Dampf und Flüssigkeit**, die **dieselbe Zusammensetzung** aufweisen (daher der Name). Somit ist keine der Komponenten im Dampf angereichert, was auch bedeutet, dass eine flüssige Mischung azeotroper Zusammensetzung **nicht einfach durch Destillation aufgetrennt werden kann**. Da die Lage des azeotropen Punktes druckabhängig ist, kann die Auftrennung aber bei einem veränderten Druck gelingen. Weitere denkbare

Maßnahmen umfassen die Zugabe eines dritten flüchtigen Stoffes, da dies die relativen Flüchtigkeiten verändert, die Zugabe eines Salzes, welches sich nur in einer Komponente löst, da dies den Dampfdruck nur dieser Komponente senkt und somit wieder die relativen Flüchtigkeiten verschiebt, und die Zugabe eines Stoffes, der mit einer Komponente chemisch reagiert.

Das Auftreten eines azeotropen Punktes hat auch Auswirkungen auf Mischungen mit einer anderen als der azeotropen Zusammensetzung. So ist für Mischungen **auf der einen Seite** des azeotropen Punktes **die flüchtigere Komponente im Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert**, für Mischungen **auf der anderen Seite** des azeotropen Punktes hingegen **die weniger flüchtigere Komponente**. Dies ist für ideale Mischungen nicht möglich! Im Falle eines Minimumazeotrops, wenn also das Azeotrop ein **Siedepunktminimum** aufweist, liegt die Zusammensetzung des Dampfes stets näher an der azeotropen Zusammensetzung als die der flüssigen Phase. Beim **Rektifizieren** einer beliebigen flüssigen Mischung eines Systems mit Siedepunktminimum erhält man schlussendlich (bei einer hinreichend leistungsstarken Kolonne) **als Destillat am Kolonnenkopf das Azeotrop**. Im Falle eines **Maximumazeotrops** entfernt sich der Dampf hingegen von der azeotropen Zusammensetzung, sodass sich bei (hinreichend effizientem) **Rektifizieren als Destillat am Kolonnenkopf eine reine Komponente** ergibt, nämlich diejenige, die in der Ausgangsmischung im Überschuss bezüglich der azeotropen Zusammensetzung vorliegt. Bei der Analyse der Siedeverhältnisse ist also sowohl zu beachten, ob ein Minimum- oder ein Maximumazeotrop vorliegt und auf welcher Seite des azeotropen Punktes sich die Ausgangszusammensetzung befindet.

5. Vollständige Unmischbarkeit im flüssigen Zustand

5.1. Partial- und Gesamtdampfdruck

Schließlich soll noch eine spezielle Form der Destillation betrachtet werden, deren Erfolg darauf beruht, dass die beiden betrachteten **Komponenten in der flüssigen Phase vollständig unmischtbar** sind, während sie in der Dampfphase vollständig mischbar bleiben. In diesem Fall beeinflussen sich die beiden Komponenten in der flüssigen Phase nicht, sodass man sie sich wie räumlich getrennt (bspw. in zwei verschiedenen Bechergläsern mit gemeinsamem Dampfraum) vorstellen kann. **Unabhängig von der Zusammensetzung** der flüssigen „Mischung“ entwickelt jede der Komponenten als **Partialdampfdruck** ihren vollen **Dampfdruck wie im Reinstofffall**,

$$p_i = p_i^* , \quad (10)$$

im Spezialfall einer binären Mischung also $p_A = p_A^*$ und $p_B = p_B^*$.

Der Gesamtdampfdruck berechnet sich wie immer gemäß dem DALTONSchen Gesetz als Summe der Partialdampfdrücke. Daher ist im Falle vollständiger Unmischbarkeit in der flüssigen Phase bei einer binären Mischung

$$p = p_A + p_B = p_A^* + p_B^* , \quad (11)$$

bzw. für beliebig viele Komponenten

$$p = \sum_i p_i = \sum_i p_i^* . \quad (12)$$

Insbesondere bedeutet dieses Ergebnis, dass der **Gesamtdampfdruck stets größer ist als der Dampfdruck jeder einzelnen reinen Komponente**.

5.2. Die Trägerdampfdestillation

Nutzbar kann dieses Ergebnis in der sogenannten **Trägerdampfdestillation** gemacht werden. Dies soll am Beispiel des Systems *ortho*-Xylol–Wasser und der damit ausgeführten **Wasserdampfdestillation** gezeigt werden. Der Aromat *o*-Xylol besitzt bei Normaldruck eine Siedetemperatur von 144 °C, d. h. bei 144 °C ist der Dampfdruck des reinen *o*-Xylols gleich dem Normaldruck. Wasser erreicht diesen Dampfdruck im Reinstofffall bereits bei einer niedrigeren Temperatur, nämlich bei 100 °C. Für die Mischung der beiden Stoffe wird **bei 100 °C der Gesamtdampfdruck bereits etwas höher als der Normaldruck** sein, denn er ist die Summe aus dem Dampfdruck des reinen Wassers – dies ist bei 100 °C bereits der Normaldruck – und dem Dampfdruck des reinen *o*-Xylols, der zwar nicht allzu hoch ist, aber trotzdem zum Gesamtdampfdruck beiträgt. Dementsprechend erreicht der **Gesamtdampfdruck den Wert des Normaldrucks** schon bei einer Temperatur von **etwas weniger als 100 °C**. Die flüssige Mischung beginnt also bei etwas weniger als 100 °C zu sieden. Während dies für Wasser kaum einen Unterschied darstellt, ist der Effekt für den schwerflüchtigeren Aromaten ausgeprägter: er geht jetzt schon bei einer deutlich kleineren Temperatur in die Dampfphase über als im Falle des Reinstoffes. Für *o*-Xylol mag dies noch von geringem Interesse sein, aber der Vorteil dieser Trägerdampfdestillation liegt auf der Hand, wenn es sich bei der schwerflüchtigen Komponente um **thermisch labile**, pharmazeutisch relevante, organische Moleküle handelt. Soll beispielsweise aus einer Pflanze ein bestimmter Inhaltsstoff durch Destillation gewonnen werden, kann es sein, dass sich dieser Inhaltsstoff vor Erreichen seines hohen (theoretischen) Siedepunktes zersetzt. Die Trägerdampfdestillation ermöglicht eine **schonendere Trennmöglichkeit**, da der thermisch labile Inhaltsstoff zusammen mit der Trägersubstanz schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen in die Dampfphase übergeht, im Falle von Wasser oder einfachen Alkoholen also bei Temperaturen (im Falle der leichten Alkohole teils deutlich) unterhalb von 100 °C. Die Dampfphase kann dann abgetrennt und kondensiert werden. Da die beiden Komponenten im flüssigen Zustand vollständig unmischtbar sind, zerfällt das System beim Kondensieren praktischerweise wieder in zwei reine flüssige Phasen, sodass die gewünschte Komponente leicht von der Trägersubstanz abgetrennt werden kann.

Die **Zusammensetzung des Dampfes** ist durch die Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten gegeben: Da gemäß Definition, Gl. (1), $p_i = p \cdot x_i^g$ ist, aber im betrachteten Fall gemäß Gl. (10) auch $p_i = p_i^*$, ergibt sich

$$\frac{x_A^g}{x_B^g} = \frac{p_A/p}{p_B/p} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}, \quad (13)$$

das **Verhältnis der Stoffmengenanteile** (und somit auch das Verhältnis der Stoffmengen) **in der Dampfphase** ist **gleich dem Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten**, falls diese im flüssigen Zustand vollkommen unmischbar sind. Man bemerke, dass die **Zusammensetzung der Dampfphase** in diesem Fall **völlig unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase** ist.

5.3. Das Siedediagramm

Das Siedediagramm für dieses System ist analog zu dem Schmelzdiagramm für ein System, in dem die beiden Komponenten im festen Zustand vollständig unmischbar und im flüssigen Zustand vollständig mischbar sind. Analog dazu ist im Siedediagramm die **l-Kurve auf die Ordinatenachsen gerückt** und die **g-Kurve in zwei Äste geteilt**, welche sich in einem ausgezeichneten Punkt (dem Analogon des eutektischen Punktes) schneiden. Durch diesen Punkt verläuft auch der **Rest der Siedekurve** (also abgesehen von der l-Kurve auf den Ordinatenachsen) **als Horizontale** (dies ist analog zur Eutektikalen als Teil der Schmelzkurve). Diese Horizontale zeigt, dass die Mischung tatsächlich unabhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur **beginnt zu sieden**, und diese Temperatur liegt **unterhalb der Siedetemperatur jeder reinen Komponente**. Der ausgezeichnete Punkt, in welchem sich Siede- und Kondensationskurve berühren, der die g-Kurve in zwei Äste teilt und bei dessen Temperatur die Mischung stets beginnt zu sieden, heißt **heteroazeotroper Punkt**.

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P4 – Siedediagramm: Abbildungen

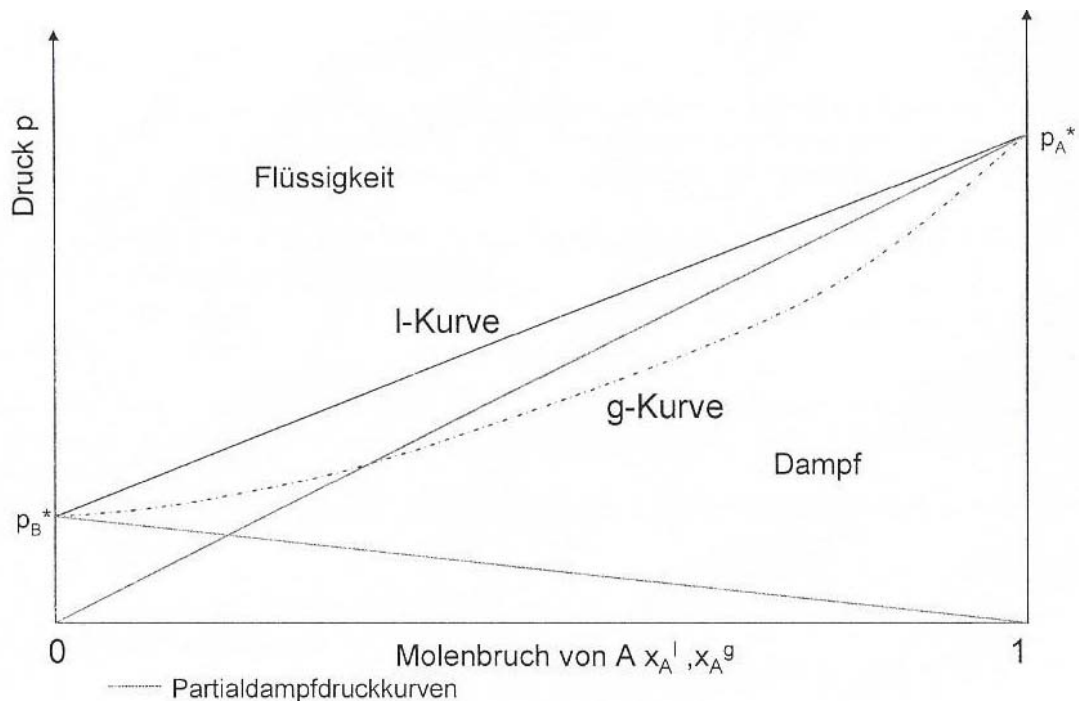


Abbildung 1. Dampfdruckdiagramm eines binären Systems A/B, welches eine ideale flüssige Mischung ausbildet. Eingezeichnet sind die I-Kurve, die für eine ideale flüssige Mischung eine Gerade darstellt, und die g-Kurve, die auch in diesem Fall nicht-linear ist, aber streng monoton, sowie die Partialdampfdruckkurven von A und B. Oberhalb der I-Kurve liegt nur einphasige Flüssigkeit vor, unterhalb der g-Kurve nur einphasiger Dampf, zwischen den beiden Kurven zerfällt das System in die beiden koexistierenden Phasen. [1] Kap. 2.3.

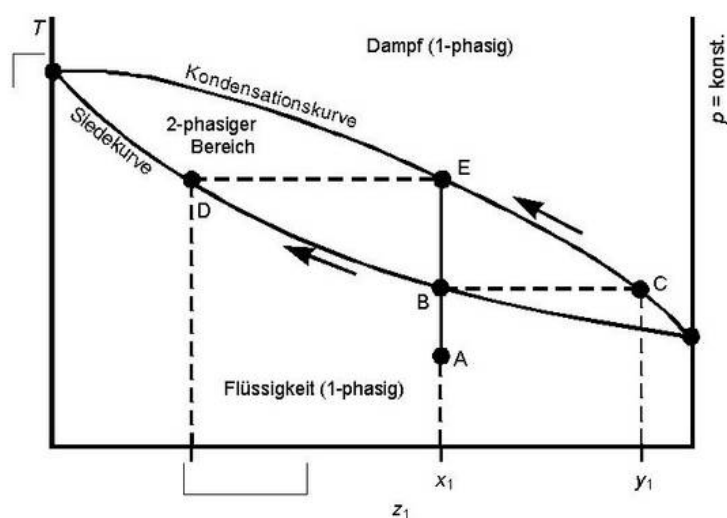


Abbildung 2. Siedediagramm eines binären Systems, welches eine ideale flüssige Mischung ausbildet. Eingezeichnet sind die I-Kurve (die Siedekurve) und die g-Kurve (die Kondensationskurve), die beide auch für eine ideale flüssige Mischung nicht linear sind, aber streng monoton. Unterhalb der I-Kurve liegt nur einphasige Flüssigkeit vor, oberhalb der g-Kurve nur einphasiger Dampf, zwischen den beiden Kurven zerfällt das System in die beiden koexistierenden Phasen. [2] Kap. 2.4.

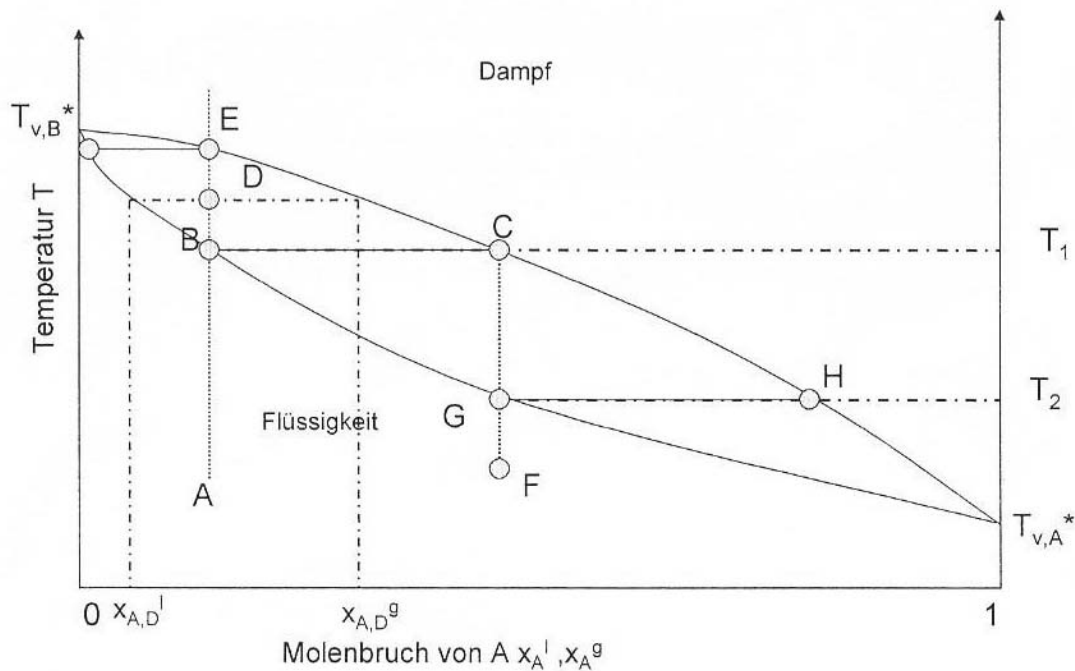


Abbildung 3. Siedediagramm eines binären Systems A/B, welches eine ideale flüssige Mischung ausbildet. Dargestellt ist der Treppenzug BCGH für die mehrstufige Destillation einer Mischung mit dem Ausgangspunkt A. Weiteres Aufheizen entlang der AB-Isoplethe führt über den Punkt D zum Punkt E. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Punkt D lässt sich am Schnittpunkt der Konode durch den Punkt D mit der l-Kurve ($x_{A,D}^l$) ablesen, die Zusammensetzung der Dampfphase im Punkt D am Schnittpunkt der Konode durch den Punkt D mit der g-Kurve ($x_{A,D}^g$). Das Verhältnis der Stoffmengen von flüssiger und Dampfphase kann mittels des Hebelgesetzes für Konoden bestimmt werden. Vollständiges Abkühlen des Dampfes am Punkt C führt beispielsweise zur Flüssigkeit am Punkt F. Bei einfacher Gleichstromdestillation von der Temperatur am Punkt B (T_1) bis zur Temperatur am Punkt D besitzt das Gesamtdestillat eine Zusammensetzung (irgendwo) zwischen der Zusammensetzung am Punkt C und $x_{A,D}^g$. [1] Kap. 2.5 – 2.7.

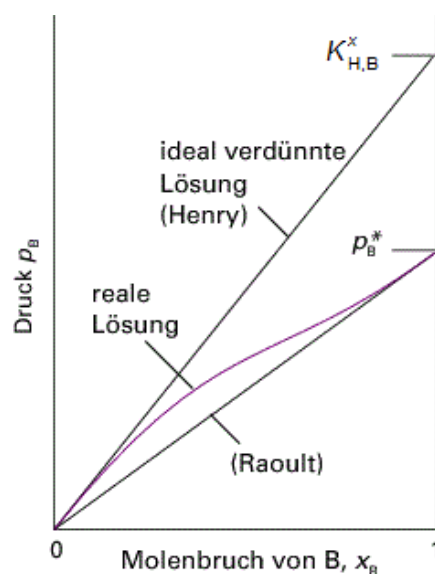


Abbildung 4. Reale Partialdampfdruckkurve einer Komponente B in einer Mischung. Für den Grenzfall fast reiner Komponente B schmiegt sich die Kurve der RAOULTSchen Grenztangente an, für den Grenzfall sehr verdünnter Komponente B der HENRYschen Grenztangente. Für die dargestellte Partialdruckkurve ist im gesamten Zusammensetzungsbereich (zwischen den beiden Reinstoffen) der RAOULTSche Aktivitätskoeffizient größer Eins ($p_B > p_B^{\text{Raoult}}$) und der HENRYsche Aktivitätskoeffizient kleiner Eins ($p_B < p_B^{\text{Henry}}$). [3] Kap. 3.

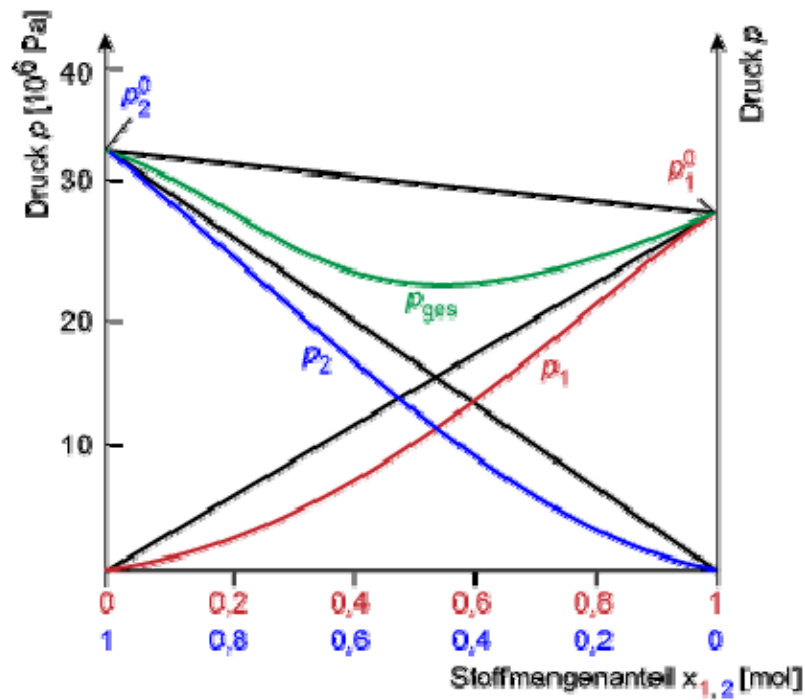


Abbildung 5. Partialdampfdruckkurven und deren Summe in einem binären System, in welchem negative Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz auftreten. Die Abweichung ist so stark, dass ein Dampfdruckminimum auftritt. [4] Kap. 4.1.

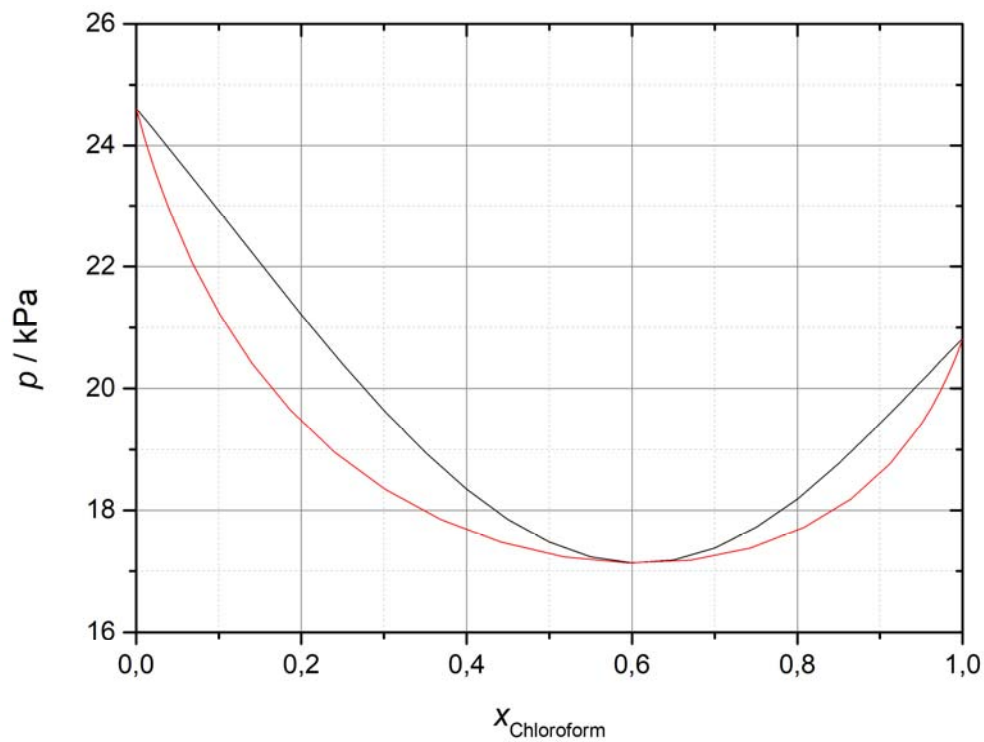


Abbildung 6. Dampfdruckdiagramm eines binären Systems, in welchem negative Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz auftreten, hier Aceton/Chloroform bei 20 °C. Die Abweichung ist so stark, dass ein Dampfdruckminimum auftritt, in welchem sich l-Kurve und g-Kurve berühren. Kap. 4.1.

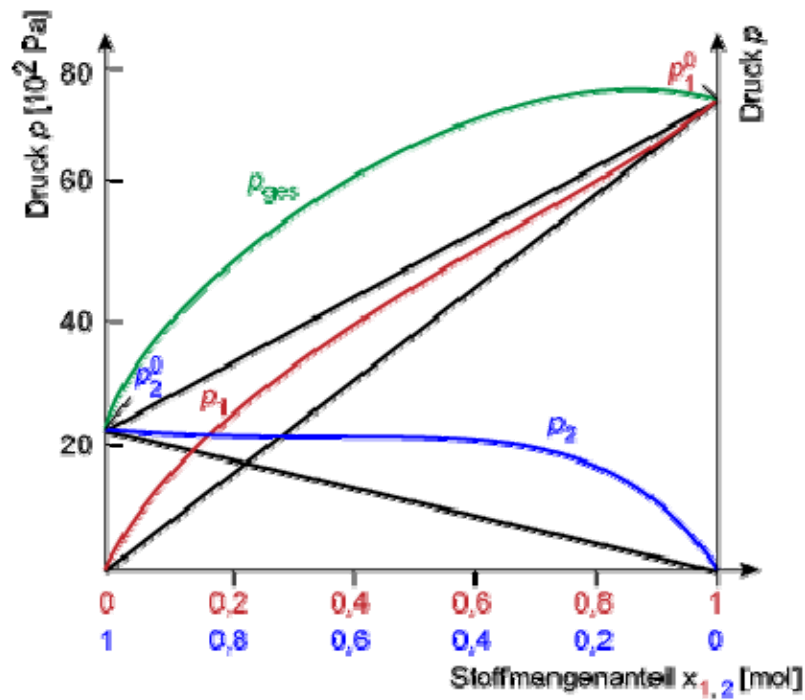


Abbildung 7. Partialdampfdruckkurven und deren Summe in einem binären System, in welchem positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz auftreten. Die Abweichung ist so stark, dass ein Dampfdruckmaximum auftritt. [5] Kap. 4.1.

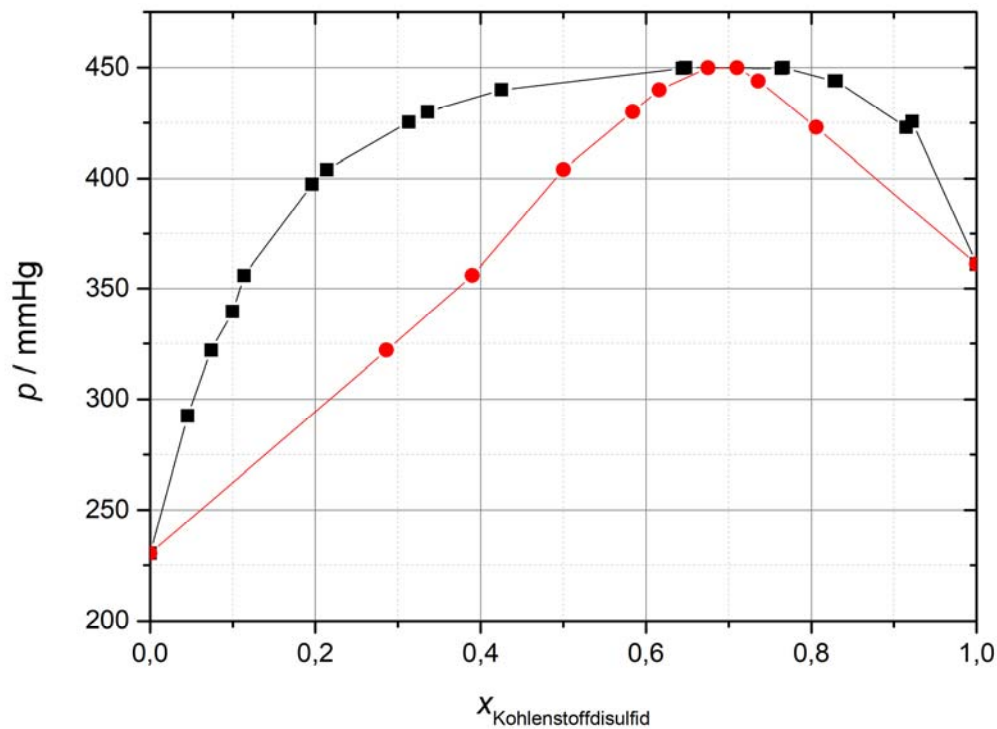


Abbildung 8. Dampfdruckdiagramm eines binären Systems, in welchem positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz auftreten, hier Aceton/Kohlenstoffdisulfid bei 0°C . Die Abweichung ist so stark, dass ein Dampfdruckmaximum auftritt, in welchem sich l-Kurve und g-Kurve berühren. Kap. 4.1.

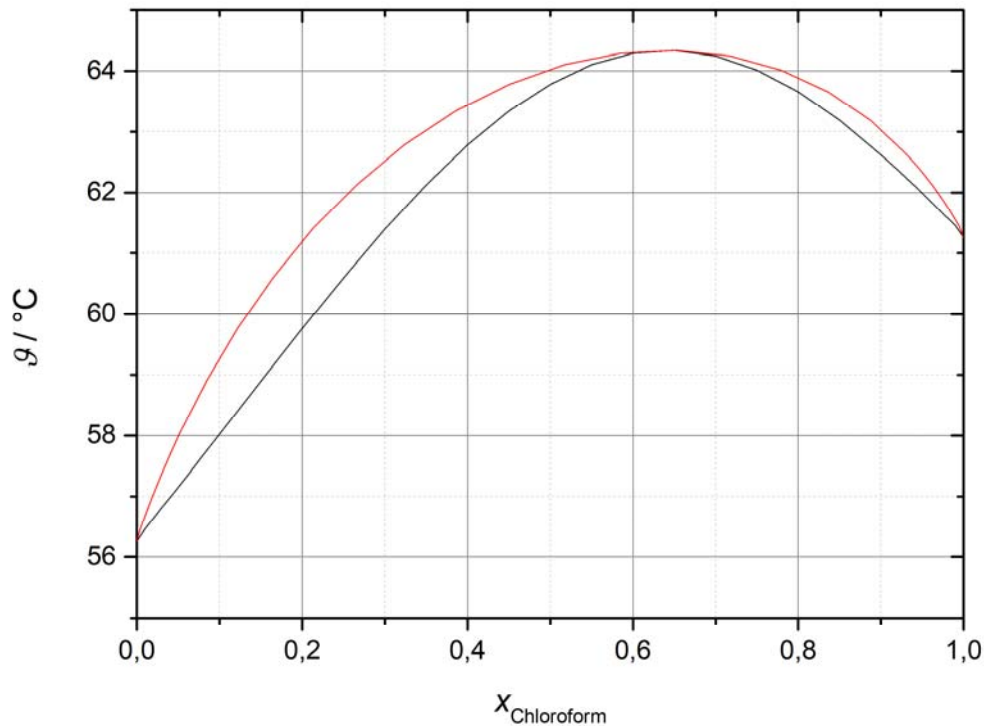


Abbildung 9. Siedediagramm eines binären Systems, in welchem negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz auftreten, hier Aceton/Chloroform bei 1013,25 hPa. Die Abweichung ist so stark, dass ein Siedepunktmaximum auftritt. In diesem azeotropen Punkt berühren sich l-Kurve und g-Kurve. Kap. 4.3.

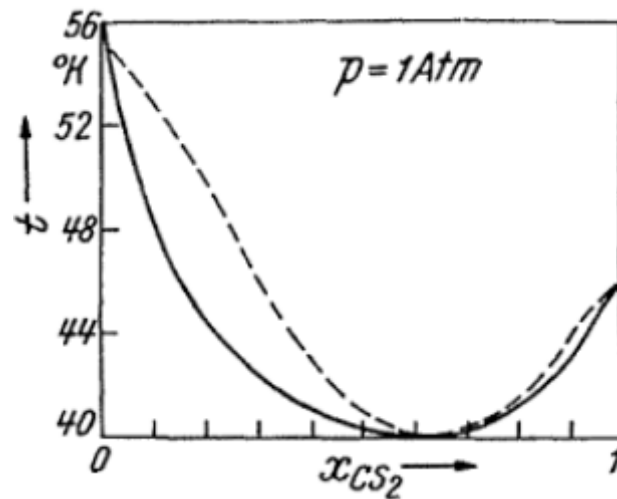


Abbildung 10. Siedediagramm eines binären Systems, in welchem positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz auftreten, hier Aceton/Kohlenstoffdisulfid bei 1013,25 hPa. Die Abweichung ist so stark, dass ein Siedepunktminimum auftritt. In diesem azeotropen Punkt berühren sich l-Kurve und g-Kurve. [6] Kap. 4.3.

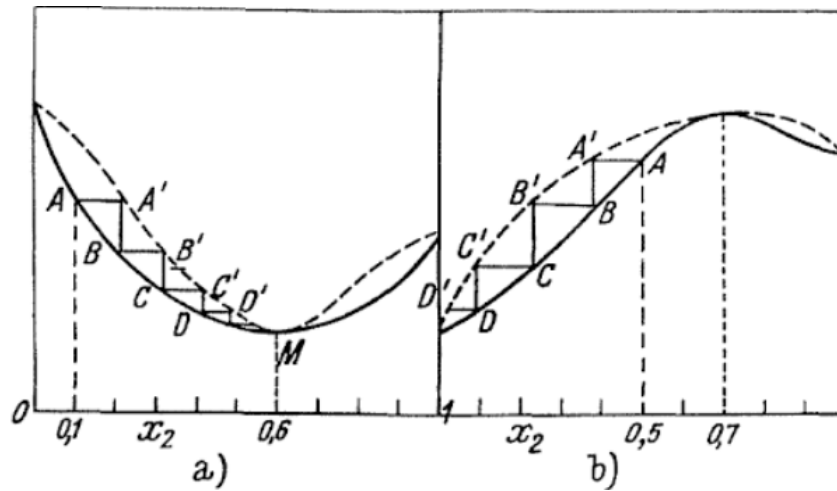


Abbildung 11. Mehrstufige Gegenstromdestillation (Rektifikation) im Falle eines binären Systems, in dem ein azeotroper Punkt auftritt. Im Falle eines Siedepunktminimums (Fall a) liegt die Zusammensetzung des Dampfes näher an der azeotropen Zusammensetzung als die der koexistierenden Flüssigkeit (A/A' , B/B' , C/C' , D/D'). Im Falle eines Siedepunktmaximums (Fall b) liegt die Zusammensetzung des Dampfes näher an derjenigen reinen Komponente als die der koexistierenden Flüssigkeit, die in der Flüssigkeit verglichen mit der azeotropen Mischung im Überschuss vorliegt (A/A' , B/B' , C/C' , D/D' , es ist dort jeweils Komponente 1 im Dampf angereichert, da jeweils $x_1 > x_1^{az} = 0,3$). [6] Kap. 4.3.

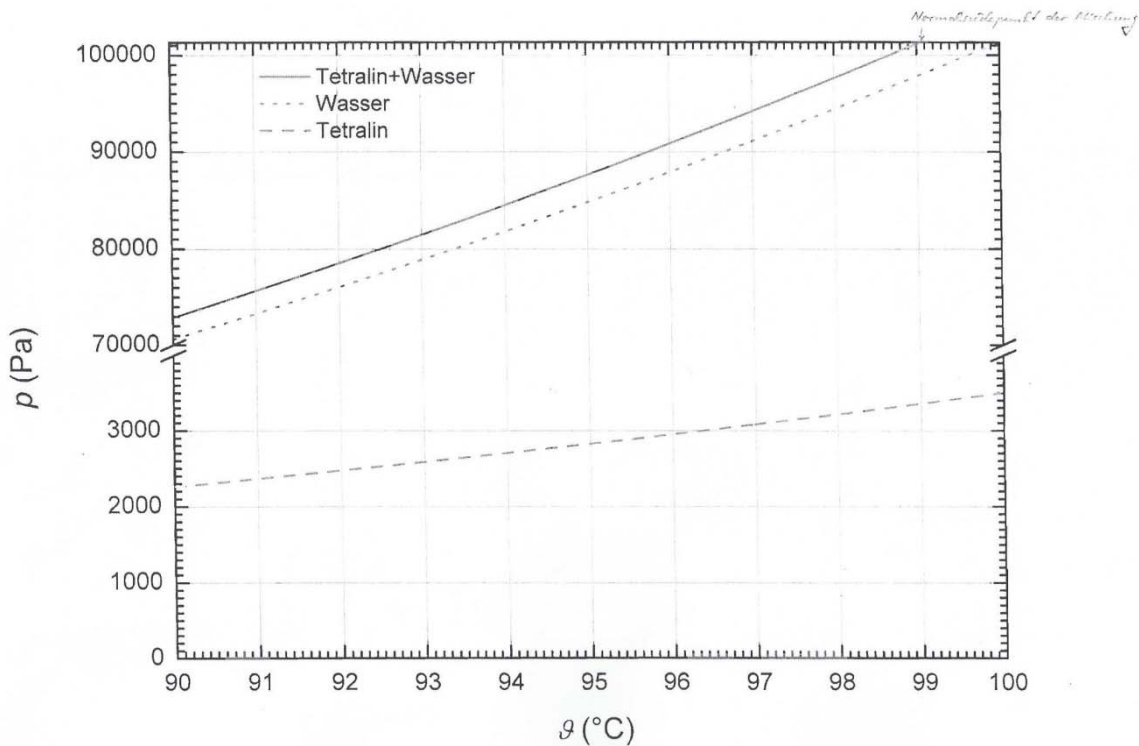


Abbildung 12. Partialdampfdrücke und deren Summe in einer binären Mischung, in der die beiden Komponenten im flüssigen Zustand vollständig unmischbar sind und im gasförmigen Zustand vollständig mischbar, hier das System Tetralin/Wasser (Tetralin: 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin), in Abhängigkeit von der Temperatur. Die obere Temperaturachse schneidet die Druckachse beim Normaldruck von 101325 Pa. Es ist ersichtlich, dass der Gesamtdampfdruck als Summe der Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten bereits bei einer Temperatur von leicht unter 100 °C den Normaldruck erreicht. Das Tetralin ($\vartheta_{V,T}^{\ominus} = 208 \text{ °C}$) kann durch Wasserdampfdestillation daher bei schonenden Temperaturen in die Dampfphase überführt werden. Die Zusammensetzung des Dampfes kann mit den Dampfdrücken der beiden Reinstoffe bei der Siedetemperatur der Mischung, die aus dem Diagramm ersichtlich sind, berechnet werden. [7] Kap. 5.1 – 5.2.

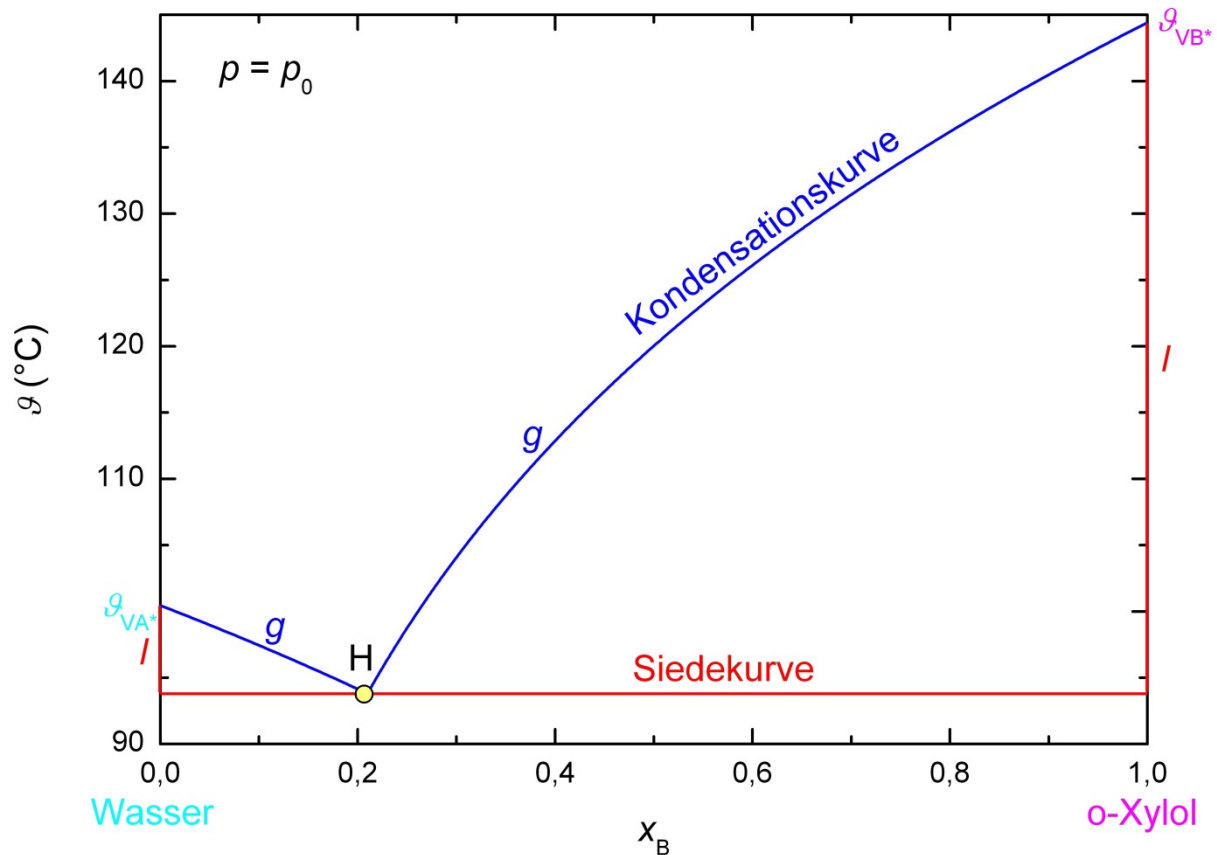


Abbildung 13. Siedediagramm eines binären Systems, in dem die beiden Komponenten im flüssigen Zustand vollständig unmisierbar sind und im gasförmigen Zustand vollständig mischbar, hier des Systems *ortho*-Xylol/Wasser bei 1013,25 hPa. Die l-Kurve ist auf die Ordinatenachsen gerückt, sie bildet zusammen mit der Horizontalen durch den heteroazeotropen Punkt H die Siedekurve, die g-Kurve ist die Kondensationskurve. Die Temperatur des heteroazeotropen Punktes liegt unterhalb der Siedetemperatur beider Komponenten. [7] Kap. 5.3.

- [1]: Ph. Reinsberg.
- [2]: <http://polymere.uni-koeln.de/25370.html> (Stand: 9. Mai 2018).
- [3]: Atkins, Peter W. / de Paula, Julio: *Physikalische Chemie*. 5. Aufl., Weinheim: WILEY-VCH, 2013.
- [4]: http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/kap7_5/kap7_55/grafik/dd_chloroform_aceton.gif (Stand: 9. Mai 2018).
- [5]: http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/kap7_5/kap7_54/grafik/raoult_pos.gif (Stand: 9. Mai 2018).
- [6]: Lange, J.: *Einführung in die Physikalische Chemie: Thermodynamik · Kinetik*, Wien: Springer-Verlag, 1942.
- [7]: R Schlesinger.