

Über eine einfache thermodynamische Beziehung zwischen Phasengleichgewichten in 2-Komponentensystemen

THOMAS ROSENBERG

Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Kopenhagen, Dänemark

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet eine zwischen verschiedenen Hydraten und wässrigen Lösungen herrschende Beziehung, die bisher — wohl mehr zufällig — in der thermodynamischen Literatur noch nicht behandelt worden zu sein scheint.

Wir betrachten einen kristallinen Stoff (K), der imstande ist, mit ν Molen Wasser unter Bildung eines kristallinen Hydrates (H) zu reagieren:



Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ist von den folgenden drei Phasengleichgewichten mindestens eines thermodynamisch instabil, bezogen auf die anderen:

- I. s, K
- II. s, H
- III. H, K

wobei s eine gesättigte Lösung darstellt. Es lässt sich nun zeigen, dass zwischen gewissen Eigenschaften dieser drei Phasengleichgewichte ein einfacher Zusammenhang besteht.

Wir wollen die beiden folgenden isothermen und isobaren Überförungsprozesse betrachten: a) Transport von einem Mol K von I nach II. b) Transport von ν Molen H_2O von III nach II (vgl. Fig. 1).

Die Affinität des aus den beiden Teilprozessen bestehenden Gesamtprozesses muss null sein. Von der Richtigkeit dieser Bedingung überzeugt man sich leicht, wenn man die vorgenannten Teilprozesse durch die beiden folgenden ersetzt: α) Transport von einem Mol K von I nach III. β) Transport von einem Mol H von III nach II. Da sowohl Anfangszustand wie Endzustand bei

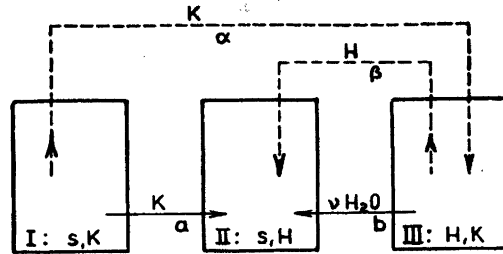


Fig. 1. Schematische Darstellung der betrachteten Stofftransporte.

diesem Totalprozess mit dem ersten identisch sind, sind die beiden Totalprozesse thermodynamisch äquivalent. Da jedoch sowohl α wie β Überförungsprozesse kristallinischer Substanzen im Gleichgewicht bei Konstanz von Temperatur und Druck darstellen, ist die Affinität jedes dieser Teilprozesse null. Folgende Gleichung hat daher exakte Gültigkeit:

$$A^* = \mu_{K(II)} - \mu_{K(I)} + \nu(\mu_{H_2O(II)} - \mu_{H_2O(III)}) = 0 \quad (2)$$

(A^* = Affinität; μ = chemisches Potential.) Falls die idealen Gasgesetze auf den Gaszustand angewandt werden können, folgt aus (2):

$$\frac{a_{K(I)}}{a_{K(II)}} = \left(\frac{p_{H_2O(II)}}{p_{H_2O(III)}} \right)^\nu \quad (3)$$

(a = Aktivität). Diese Beziehung kann zur Berechnung von Sättigungskonzentrationen in instabilen Lösungen, zur Berechnung von Zersetzungsdrücken von Hydraten, von Aktivitätskoeffizienten u. a. dienen. Im folgenden werden einige Beispiele für die Anwendung von (3) angeführt.

Falls man Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Hydrates betrachtet, dann enthält (3) eine Grösse ($a_{K(I)}$), die sich auf ein instabiles System bezieht, wogegen die anderen Grössen Eigenschaften stabiler Systeme darstellen. Als Beispiel für die Berechnung der Wasserlöslichkeit eines Anhydrids in einem solchen instabilen System sei die Löslichkeit der wasserfreien Traubensäure bei 20° C angeführt. Diese wurde in einer vorhergehenden Arbeit¹ mit Hilfe von (3) zu $x = 0,0260$ berechnet, während die Löslichkeit des bei dieser Temperatur stabilen Hydrates 0,0209 beträgt (x = Molenbruch). Die Richtigkeit des berechneten Wertes konnte bestätigt werden durch seine Anwendung bei der Berechnung der Razemisierungsaffinität der Weinsäure,

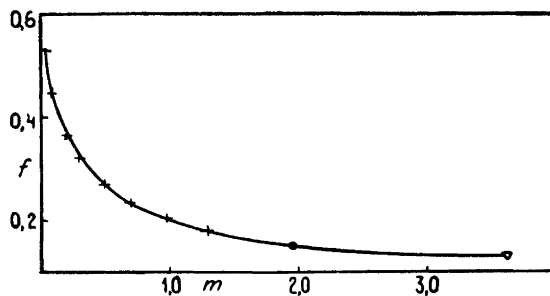


Fig. 2. Aktivitätskoeffizienten von Natriumsulfat in wässriger Lösung.

- + : Literaturwerte
 O : extrapoliert
 Δ : berechnet nach (4).

wobei Übereinstimmung mit der nach anderen Methoden ermittelten Affinität erzielt wurde.

Falls alle Werte für die in (3) enthaltenen Dampfdrucke und Konzentrationen vorliegen, kann (3) für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten von K angewandt werden. Als Beispiel hierfür wollen wir das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ betrachten, in welchem das Dekahydrat auftritt. Hierfür liegen in der Literatur folgende Werte vor:

Löslichkeiten:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})} = 3,63^2; \quad m_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{II})} = 1,96^3$$

(m = Konzentration in Mol per 1000 g H_2O .)

Dampfdrucke (mm Hg):

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{II})} = 21,95^4 \quad p_{\text{H}_2\text{O}(\text{III})} = 19,16^5$$

(alle Werte beziehen sich auf die Temperatur 25°C).

Auf Grund der Gleichung

$$\left(\frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})}}{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{II})}} \cdot \frac{f_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})}}{f_{\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{II})}} \right)^3 = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{II})}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{III})}} \right)^{10} \quad (4)$$

ergibt sich für das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der Wert 0,85. Die Aktivitätskoeffizienten von Na_2SO_4 in wässriger Lösung wurden von Harned und Hecker⁶ mit Hilfe von EMK-Messungen bis zu einer Molarität

von 1,3 bestimmt. Diese Werte sind in Fig. 2 dargestellt. Obwohl (4) nicht die Absolutwerte der Aktivitätskoeffizienten zu berechnen ermöglicht, lässt sich auf Grund der vorliegenden Werte durch eine Extrapolation der Kurve bis $m = 1,96$ doch eine recht gute Schätzung dieser Grössen vornehmen. Die aus der Fig. 2 ersichtlichen Werte der Aktivitätskoeffizienten betragen demnach 0,15 für die mit dem Dekahydrat, bzw. 0,13 für die mit dem Anhydrid gesättigte Lösung. Die Kurve zeigt die gleiche Form wie die entsprechende, bis zu hohen Konzentrationen gemessene Kurve für Li_2SO_4^7 . Ein ausgeprägtes Minimum scheint bis zu einer Molarität von 3,6 nicht aufzutreten.

Eine Kontrolle der dem vorliegenden Resultat zugrundeliegenden experimentellen Werte ist in gewissem Grade möglich durch Berechnung des Dampfdruckes der mit dem Anhydrid gesättigten Lösung, für den in der Literatur der experimentelle Wert 20,4 mm Hg vorliegt⁴. Durch Anwendung der Gibbs-Duhem'schen Gleichung

$$m \frac{d \log f_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{dm} + 55,5 \frac{d \log f_{\text{H}_2\text{O}}}{dm} = 0$$

auf die Kurve (Fig. 2) erhält man für das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Wassers in den beiden gesättigten Lösungen:

$$\frac{f_{\text{H}_2\text{O(I)}}}{f_{\text{H}_2\text{O(II)}}} = 1,01$$

Auf Grund der Gleichung

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O(I)}}}{x_{\text{H}_2\text{O(II)}}} \cdot 1,01 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O(I)}}}{p_{\text{H}_2\text{O(II)}}}$$

erhält man:

$$p_{\text{H}_2\text{O(I)}} = 20,2 \text{ mm Hg}$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem obenerwähnten experimentellen Wert.

Die Berechnung von Zersetzungsdrucken kann in solchen Fällen von Bedeutung sein, in denen die Gleichgewichtseinstellung infolge von Reaktionsträgheit der kristallinen Phasen, Ausbildung instabiler Phasen oder mangelhaft, ausgebildeter Kristallgitter zu langsam vor sich geht. Als Beispiel für eine solche Berechnung wollen wir das Kobaltojodat wählen, von dem ein Tetrahydrat und ein Dihydrat bekannt ist. Für die Löslichkeiten dieser

Hydrate sowie des Anhydrids liegen Bestimmungen in einem verhältnismässig grossen Temperaturbereich vor⁸. Die im folgenden aufgeführten Werte der Sättigungskonzentrationen gelten für 18° C.

Bodenkörper	Sättigungskonzentration (Mol/l)
Tetrahydrat	0,0203
Dihydrat	0,0110
Anhydrid	0,0252

Infolge der Schwerlöslichkeit der drei Stoffe kann der Dampfdruck über den gesättigten Lösungen mit dem des reinen Wassers (15,5 mm Hg) identifiziert werden. Die Aktivitätskoeffizienten des Salzes in wässriger Lösung sind nicht bekannt. Jedoch weicht in diesem Konzentrationsbereich das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten für zwei gegebene Konzentrationen bei Salzen von gleichem Ladungstyp nur wenig voneinander ab. Deshalb wurden in der vorliegenden Berechnung für die betreffenden Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten die Durchschnittswerte von zehn Salzen des gleichen Ladungstyps aus vorliegenden Bestimmungen benutzt. Daraus ergab sich:

$$\frac{f_{(0,0252)}}{f_{(0,0203)}} = 0,96 \quad \text{und} \quad \frac{f_{(0,0252)}}{f_{(0,0110)}} = 0,85$$

Durch Einsetzen der genannten Werte ergibt sich für das Gleichgewicht Tetrahydrat, Anhydrid (4,0):

$$\left(\frac{0,0252 \cdot 0,96}{0,0203} \right)^3 = \left(\frac{15,5}{p_{(4,0)}} \right)^4$$

und folglich $p_{(4,0)} = 13,6$ mm Hg.

Analog erhält man für das Gleichgewicht Dihydrat, Anhydrid (2,0):

$$\left(\frac{0,0252 \cdot 0,85}{0,0110} \right)^3 = \left(\frac{15,5}{p_{(2,0)}} \right)^2$$

und folglich $p_{(2,0)} = 5,7$ mm Hg.

Der entsprechende Gleichgewichtsdruck für das System (4,2) ergibt sich durch die bekannte Beziehung:

$$p_{(4,2)} = \frac{p_{(4,0)}^2}{p_{(2,0)}} = 32,4 \text{ mm Hg}$$

Bemerkenswert — in Anbetracht der Existenzfähigkeit des Tetrahydrates — ist der hohe Gleichgewichtsdruck des letztgenannten Systems, der mehr als doppelt so hoch ist wie der des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. Der Dampfdruck des Systems (s, 4) ist jedoch von dem des stabilen Systems (s, 2) kaum verschieden, und das gesamte (instabile) Existenzgebiet des Tetrahydrates liegt zwischen den Drucken 13,6 mm Hg und 32,4 mm Hg. Ferner ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der kristallinen Phasen anscheinend sehr gering. So soll in dem System (s, 4) die Umwandlung des Tetrahydrates zum Dihydrat erst nach wochenlangem Schütteln vollendet sein. Eine ähnliche relative Beständigkeit weist das Anhydrid auf. Unter diesen Umständen erscheinen die Bedingungen für die Messung der Gleichgewichtsdrucke zweier kristallinischer Phasen sehr ungünstig.

Falls das betrachtete System nicht ein Anhydrid und ein Hydrat, sondern zwei Hydrate verschiedener Zusammensetzung enthält, lässt sich eine mit (2) analoge Gleichung anwenden, die darüber hinaus noch ein Glied enthält, das der Überführung von Wasser von I nach II Rechnung trägt. In diesem Fall muss folglich auch der Dampfdruck über I bekannt sein.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine thermodynamische Beziehung zwischen stabilen und instabilen Phasengleichgewichten in 2-Komponentensystemen wurde abgeleitet.

Die Anwendung dieser Beziehung für die Berechnung von Sättigungskonzentrationen in instabilen Systemen, von Aktivitätskoeffizienten und von Zersetzungsdrucken von Hydraten wurde an Hand von Beispielen erläutert.

LITERATUR

1. Rosenberg, Th. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 740.
2. Loewel, *Ann. chim. et phys.* **49** (1857) 32, nach Landolt-Börnstein *Phys.-Chem. Tabellen*, Hauptwerk I, 675.
3. Richards, T. W., und Yngve, V. *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 164.
4. Rode, E. J. *Inst. Anal. phys. chim. Leningrad* **6** (1933) 97, nach Landolt-Börnstein, *Phys.-Chem. Tabellen* 3 Erg.-band, 2497.
5. Schumb, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 342.
6. Harned, H. S., und Hecker, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 650.
7. Harned, H. S., und Akerlöf, G. *Physik. Z.* **27** (1926) 411.
8. Meusser, A. *Ber.* **34** (1901) 2432.

Eingegangen am 29. November 1948.