

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Komponenten Formel		Namen	Margules-Parameter		molares Volumen $\bar{v}_{0j}^l$ cm <sup>3</sup> /mol $T_0=293$ K	Wilson-Parameter	
1	2		$A_{12}$	$A_{21}$		$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ J/mol	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ J/mol
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	· CCl <sub>4</sub>	Benzol	0,0952	0,1028	89,41		
	· CHCl <sub>3</sub>	Tetrachlormethan	-0,2362	-0,1669	97,09	118	186
	· C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Chloroform	0,1946	1,1160	80,67	208	-677
	· C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Acetonitril	0,2467	0,2064	52,86	-518	4082
	· C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Pyridin	0,3747	0,4047	80,86	814	-13
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	· CCl <sub>4</sub>	Anilin			91,53	1069	304
	· CCl <sub>4</sub>	Toluol	0,0738	-0,0697	106,85		
	· C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Tetrachlormethan	-1,1140	0,3628	97,09	-22	18
	· C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	N,N-Dimethylformamid	0,4723	0,5017	77,43	4119	114
		Anilin			91,53	343	1462

3.2.4 Gruppenbeitragsmethode

Diese Berechnungsmethode basiert auf der Erkenntnis, daß man die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in einem Gemisch auf die Wechselwirkungen der einzelnen Strukturgruppen zurückführen kann. Man zerlegt also gemäß Bild 10 jede chemische Verbindung in funktionelle Gruppen, wie z. B. in CH<sub>n</sub>, OH, CO oder COOH. Flüssige Gemische aus Alkoholen und Paraffinen beispielsweise lassen sich dann als Lösungen aus CH<sub>n</sub>- und OH-Gruppen unabhängig vom Typ und von der Anzahl der Komponenten auffassen. Mit diesem Vorgehen wird die riesige Anzahl der chemischen Verbindungen und die noch größere Vielfalt der möglichen Gemische auf eine überschaubare Anzahl von funktionellen Strukturgruppen vermindert, deren Wechselwirkungen und Mischungsverhalten leichter zu beschreiben sind.

Die UNIFAC-Methode von Fredenslund, Jones und Prausnitz [60] basiert auf der UNIQUAC-Gleichung, die nach Gl. (99) in Tabelle 6 einen kombinatorischen Anteil und den Residualanteil enthält. Für die Aktivitätskoeffizienten folgt

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^{(C)} + \ln \gamma_j^{(R)} \quad (69)$$

Sehr nützlich für die praktischen Anwendungen (Berechnung der Werte für  $\gamma_j$  mit einem Taschenrechner oder

Programmierung) ist die komprimierte Formulierung des UNIFAC-Ansatzes von Sørensen u. a. [61]:

$$\ln \gamma_j = 1 - \bar{R}_j + \ln \bar{R}_j + q_j \left[ 1 - \ln \bar{Q}_j - \frac{z}{2} \left( 1 - \frac{\bar{R}_j}{\bar{Q}_j} + \ln \frac{\bar{R}_j}{\bar{Q}_j} \right) \right] - \sum_i \left( \Theta_i \frac{S_{ij}}{\eta_i} - G_{ij} \ln \frac{S_{ij}}{\eta_i} \right) \quad (70)$$

mit  $i$  als Laufindex über alle Strukturgruppen. Die einzelnen Größen berechnen sich aus folgenden Gleichungen:

$$r_j = \sum_i^N v_i^{(j)} R_i, \quad q_j = \sum_i^N v_i^{(j)} Q_i, \quad (71)$$

$$\bar{R}_j = r_j / \sum_k^K r_k \bar{x}_k, \quad \bar{Q}_j = q_j / \sum_k^K q_k \bar{x}_k, \quad (72)$$

$$G_{ij} = Q_i v_i^{(j)}, \quad \Theta_i = \sum_k^K G_{ik} \bar{x}_k, \quad (73)$$

$$\tau_{mi} = \exp(-a_{mi}/T), \quad z = 10, \quad (74)$$

$$S_{ij} = \sum_m^N G_{mj} \tau_{mi}, \quad \eta_i = \sum_k^K S_{ik} \bar{x}_k \quad (75)$$

mit  $i$  und  $m$  als Laufindex über alle Gruppen und  $k$  als Laufindex über alle Komponenten. In Gl. (71) bedeuten  $r_j$  das reduzierte Volumen und  $q_j$  die reduzierte Oberfläche

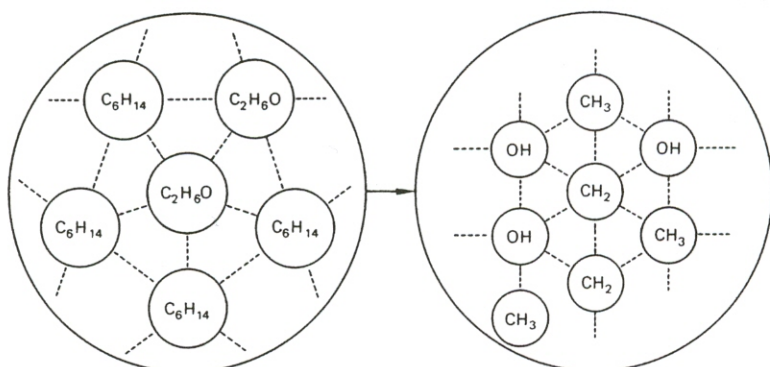


Bild 10. Beispiel für das Vorgehen nach der Gruppenbeitragsmethode: Ersatz des binären Gemisches Ethanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) – Hexan (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) durch das Gemisch der Strukturgruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> und OH; CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub> gehören zur selben Hauptgruppe

D

Tabelle 8. Volumenanteile  $R_i$  und Oberflächenanteile  $Q_i$  der Strukturgruppen der UNIQUAC- und der UNIFAC-Methode

Hauptgruppe	Untergruppe	Nr.	$R_i$	$Q_i$	Beispiele für die Gruppenzuweisung	
1 „CH <sub>2</sub> “	CH <sub>3</sub>	1	0,9011	0,848	Hexan:	2 CH <sub>3</sub> , 4 CH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub>	2	0,6744	0,540	2-Methylpropan:	3 CH <sub>3</sub> , 1 CH
	CH	3	0,4469	0,228	2,2-Dimethylpropan:	4 CH <sub>3</sub> , 1 C
	C	4	0,2195	0,000		
2 „C=C“	CH <sub>2</sub> =CH	5	1,3454	1,176	1-Hexan:	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =CH
	CH=CH	6	1,1167	0,867	2-Hexan:	2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH=CH
	CH <sub>2</sub> =C	7	1,1173	0,988	2-Methyl-1-buten:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =C
	CH=C	8	0,8886	0,676	2-Methyl-2-buten:	3 CH <sub>3</sub> , 1 CH=C
	C=C	9	0,6605	0,485	2,3-Dimethylbuten-2:	4 CH <sub>3</sub> , 1 C=C
3 „ACH“	ACH	10	0,5313	0,400	Benzol:	6 ACH
	AC	11	0,3652	0,120	Styrol:	1 CH <sub>2</sub> =CH, 5 ACH, 1 AC
4 „ACCH <sub>2</sub> “	ACCH <sub>3</sub>	12	1,2663	0,968	Toluol:	5 ACH, 1 ACCH <sub>3</sub>
	ACCH <sub>2</sub>	13	1,0396	0,660	Ethylbenzol:	1 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH <sub>2</sub>
	ACCH	14	0,8121	0,348	Cumol:	2 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH
5 „OH“	OH	15	1,0000	1,200	2-Propanol:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 OH
6 „CH <sub>3</sub> OH“	CH <sub>3</sub> OH	16	1,4311	1,432	Methanol:	1 CH <sub>3</sub> OH
7 „H <sub>2</sub> O“	H <sub>2</sub> O	17	0,9200	1,400	Wasser:	1 H <sub>2</sub> O
8 „ACOH“	ACOH	18	0,8952	0,680	Phenol:	5 ACH, 1 ACOH
9 „CH <sub>2</sub> CO“	CH <sub>3</sub> CO	19	1,6724	1,488	Ketongruppe ist 2. Kohlenstoff; 2-Butanol:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> CO
	CH <sub>2</sub> CO	20	1,4457	1,180	Ketongruppe ist jeder andere Kohlenstoff; 3-Pentanon:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CO
10 „CHO“	CHO	21	0,9980	0,948	Acetaldehyd:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CHO
11 „CCOO“	CH <sub>3</sub> COO	22	1,9031	1,728	n-Butylacetat:	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> COO
	CH <sub>2</sub> COO	23	1,6764	1,420	n-Butylpropionat:	2 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> COO
12 „HCOO“	HCOO	24	1,2420	1,188	Ethylformiat:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 HCOO
13 „CH <sub>2</sub> O“	CH <sub>3</sub> O	25	1,1450	1,088	Dimethylether:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> O
	CH <sub>2</sub> O	26	0,9183	0,780	Diethylether:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> O
	CH-O	27	0,6908	0,468	Diisopropylether:	4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CH-O
	FCH <sub>2</sub> O	28	0,9183	1,100	Tetrahydrofuran:	3 CH <sub>2</sub> , 1 FCH <sub>2</sub> O
14 „CNH <sub>2</sub> “	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	29	1,5959	1,544	Methylamin:	1 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	30	1,3692	1,236	Propylamin:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	CHNH <sub>2</sub>	31	1,1417	0,924	Isopropylamin:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNH <sub>2</sub>
15 „CNH“	CH <sub>3</sub> NH	32	1,4337	1,244	Dimethylamin:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> NH
	CH <sub>2</sub> NH	33	1,2070	0,936	Diethylamin:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH
	CHNH	34	0,9795	0,624	Diisopropylamin:	4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CHNH
16 „(C) <sub>3</sub> N“	CH <sub>3</sub> N	35	1,1865	0,940	Trimethylamin:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> N
	CH <sub>2</sub> N	36	0,9597	0,632	Triethylamin:	3 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> N
17 „ACNH <sub>2</sub> “	ACNH <sub>2</sub>	37	1,0600	0,816	Anilin:	5 ACH, 1 ACNH <sub>2</sub>
18 „Pyridin“	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	38	2,9993	2,113	Pyridin:	1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	39	2,8332	1,833	2-Methylpyridin:	1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	40	2,6670	1,553	2,3-Dimethylpyridin	2 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
19 „CCN“	CH <sub>3</sub> CN	41	1,8701	1,724	Acetonitril:	1 CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>2</sub> CN	42	1,6434	1,416	Propionitril:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CN
20 „COOH“	COOH	43	1,3013	1,224	Essigsäure:	1 CH <sub>3</sub> , 1 COOH
	HCOOH	44	1,5280	1,532	Ameisensäure:	1 HCOOH

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Hauptgruppe	Untergruppe	Nr.	$R_i$	$Q_i$	Beispiele für die Gruppenzuweisung	
21 „CCl“	CH <sub>2</sub> Cl	45	1,4654	1,264	1-Chlorbutan:	1 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> Cl
	CHCl	46	1,2380	0,952	2-Chlorpropan:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl
	CCl	47	1,0106	0,724	2-Chlor-2-methylpropan:	3 CH <sub>3</sub> , 1 CCl
22 „CCl <sub>2</sub> “	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48	2,2564	1,998	Dichlormethan:	1 CH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>
	CHCl <sub>2</sub>	49	2,0606	1,684	1,1-Dichlorethan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl <sub>2</sub>
	CCl <sub>2</sub>	50	1,8016	1,448	2,2-Dichlorpropan:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>2</sub>
23 „CCl <sub>3</sub> “	CHCl <sub>3</sub>	51	2,8700	2,410	Chloroform:	1 CHCl <sub>3</sub>
	CCl <sub>3</sub>	52	2,6401	2,184	1,1,1-Trichlorethan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>3</sub>
24 „CCl <sub>4</sub> “	CCl <sub>4</sub>	53	3,3900	2,910	Tetrachlormethan:	1 CCl <sub>4</sub>
25 „ACCl“	ACCl	54	1,1562	0,844	Chlorbenzol:	5 ACH, 1 ACCl
26 „CNO <sub>2</sub> “	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	55	2,0086	1,868	Nitromethan:	1 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	56	1,7818	1,560	1-Nitropropan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	57	1,5544	1,248	2-Nitropropan:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNO <sub>2</sub>
27 „ACNO <sub>2</sub> “	ACNO <sub>2</sub>	58	1,4199	1,104	Nitrobenzol:	5 ACH, 1 ACNO <sub>2</sub>
28 „CS <sub>2</sub> “	CS <sub>2</sub>	59	2,0570	1,650	Schwefelkohlenstoff:	1 CS <sub>2</sub>
29 „CH <sub>3</sub> SH“	CH <sub>3</sub> SH	60	1,8770	1,676	Methanthiol:	1 CH <sub>3</sub> SH
	CH <sub>2</sub> SH	61	1,6510	1,368	Ethanthiol:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> SH
30 „Furfural“	Furfural	62	3,1680	2,484	Furfural:	1 OCH=CHCH=CCHO
31 „DOH“	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	63	2,4088	2,248	1,2-Ethandiol:	1 (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
32 „J“	J	64	1,2640	0,992	1-Jodethan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 J
33 „Br“	Br	65	0,9492	0,832	1-Bromethan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 Br
34 „C≡C“	CH≡C	66	1,2920	1,088	1-Hexin:	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH≡C
	C≡C	67	1,0613	0,784	2-Hexin:	2 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 C≡C
35 „DMSO“	DMSO	68	2,8266	2,742	Dimethylsulfoxid:	1 CH <sub>3</sub> SO CH <sub>3</sub>
36 „ACRY“	ACRY	69	2,3144	2,052	Acrylnitril:	1 CH <sub>2</sub> =CHCN
37 „CICC“	Cl-(C=C)	70	0,7910	0,724	Trichlorethylen:	1 CH=C, 3 Cl-(C=C)
38 „ACF“	ACF	71	0,6948	0,524	Hexafluorbenzol:	6 ACF
39 „DMF“	DMF-1	72	3,0856	2,736	Dimethylformamid:	1 DMF-1
	DMF-2	73	2,6322	2,120	Diethylformamid:	2 CH <sub>3</sub> , 1 DMF-2
40 „CF <sub>2</sub> “	CF <sub>3</sub>	74	1,4060	1,380	Perfluorhexan:	2 CF <sub>3</sub> , 4 CF <sub>2</sub>
	CF <sub>2</sub>	75	1,0105	0,920	Perfluorcyclohexan:	1 CH <sub>3</sub> , 5 CH <sub>2</sub> , 1 CF
	CF	76	0,6150	0,460		
41 „COO“	COO	77	1,3800	1,200	Propensäuremethylester:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH, 1 COO
42 „SiH <sub>2</sub> “	SiH <sub>3</sub>	78	1,6035	1,263	Methylsilan:	1 CH <sub>3</sub> , 1 SiH <sub>3</sub>
	SiH <sub>2</sub>	79	1,4443	1,006	Diethylsilan:	2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 SiH <sub>2</sub>
	SiH	80	1,2853	0,749	Heptamethyltrisiloxan:	7 CH <sub>3</sub> , 2 SiO, 1 SiH
	Si	81	1,0470	0,410	Hexamethyldisiloxan:	6 CH <sub>3</sub> , 1 SiO, 1 Si
43 „SiO“	SiH <sub>2</sub> O	82	1,4838	1,062	1,3-Dimethyldisiloxan:	2 CH <sub>3</sub> , 1 SiH <sub>2</sub> O, 1 SiH <sub>2</sub>
	SiHO	83	1,3030	0,764	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan:	4 CH <sub>3</sub> , 1 SiHO, 1 SiH
	SiO	84	1,1044	0,466	Oktamethylcyclotetrasiloxan:	8 CH <sub>3</sub> , 4 SiO

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Hauptgruppe	Untergruppe	Nr.	$R_i$	$Q_i$	Beispiele für die Gruppenzuweisung	
44 „NMP“	NMP	85	3,9810	3,200	N-Methylpyrrolidon:	1 CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO
45 „CON“	CONH <sub>2</sub>	86	1,4515	1,248	Acetamid:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONH <sub>2</sub>
	CONHCH <sub>3</sub>	87	2,1905	1,796	N-Methylacetamid:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>3</sub>
	CONHCH <sub>2</sub>	88	1,9637	1,488	N-Ethylacetamid:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>2</sub>
	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89	2,8589	2,428	N,N-Dimethylacetamid:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	90	2,6322	2,120	N,N-Methylethylacetamid:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
	CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	91	2,4054	1,812	N,N-Diethylacetamid:	3 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
46 „OCCOH“	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	92	2,1226	1,904	2-Ethoxyethanol:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	93	1,8952	1,592	2-Ethoxy-1-propanol:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
47 „CH <sub>2</sub> S“	CH <sub>3</sub> S	94	1,6130	1,368	Dimethylsulfid:	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> S
	CH <sub>2</sub> S	95	1,3863	1,060	Diethylsulfid:	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> S
	CHS	96	1,1589	0,748	Diisopropylsulfid:	4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CHS
48 „Morpholin“	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	97	3,4740	2,796	Morpholin:	1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO
49 „Thiophen“	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	98	2,8569	2,140	Thiophen:	1 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	99	2,6908	1,860	2-Methylthiophen:	1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	100	2,5247	1,580	2,3-Dimethylthiophen:	2 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S
50 „CF <sub>4</sub> “	CF <sub>4</sub>	101	1,8016	1,840	Tetrafluormethan:	1 CF <sub>4</sub>
51 „CHF“	CH <sub>3</sub> F	102	1,2966	1,308	Fluormethan:	1 CH <sub>3</sub> F
	CH <sub>2</sub> F	103	1,0699	1,000	1,2-Difluorethan:	2 CH <sub>2</sub> F
	CHF	104	0,8420	0,688	Fluorethylen:	1 CH <sub>2</sub> , 1 CHF
52 „CHF <sub>2</sub> “	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	105	1,4654	1,460	Difluormethan:	1 CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	CHF <sub>2</sub>	106	1,2380	1,232	1,1,2,2-Tetrafluorethan:	2 CHF <sub>2</sub>
	CH <sub>3</sub> -CHF <sub>2</sub>	107	2,1391	2,080	1,1-Difluorethan:	1 CH <sub>3</sub> -CHF <sub>2</sub>
	(CF <sub>3</sub> -)CH <sub>2</sub> F	108	1,0699	1,000	1,1,1,2-Tetrafluorethan:	1 CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> F
53 „CHF <sub>3</sub> “	CHF <sub>3</sub>	109	1,6335	1,608	Trifluormethan:	1 CHF <sub>3</sub>
	(CH <sub>3</sub> -)CF <sub>3</sub>	110	1,4060	1,380	1,1,1-Trifluorethan:	1 CH <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>
54 „CClF“	CCl <sub>3</sub> F	111	3,0356	2,644	Trichlorfluormethan:	1 CCl <sub>3</sub> F
	CCl <sub>2</sub> F	112	2,2446	1,920	Tetrachlor-1,2-difluorethan:	2 CCl <sub>2</sub> F
55 „CClF <sub>2</sub> “	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	113	2,5926	2,368	Dichlordifluormethan:	1 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	CClF <sub>2</sub>	114	1,8016	1,644	1,2-Dichlortetrafluorethan:	2 CClF <sub>2</sub>
	CBrF <sub>3</sub>	115	2,4028	2,232	Bromtrifluormethan:	1 CBrF <sub>3</sub>
56 „CClF <sub>3</sub> “	CClF <sub>3</sub>	116	2,1971	2,104	Chlortrifluormethan:	1 CClF <sub>3</sub>
	(CF <sub>3</sub> -)CClF <sub>2</sub>	117	1,8016	1,644	Chlorpentafluorethan:	1 CF <sub>3</sub> -CClF <sub>3</sub>
	CClBrF <sub>2</sub>	118	2,7508	2,476	Bromchlordifluormethan:	1 CClBrF <sub>2</sub>
57 „CHClF“	CHClF <sub>2</sub>	119	2,0290	1,872	Chlordifluormethan:	1 CHClF <sub>2</sub>
	(CH <sub>3</sub> -)CClF <sub>2</sub>	120	1,8016	1,644	Chlor-1,1-difluorethan:	1 CH <sub>3</sub> -CClF <sub>2</sub>
	CHClF	121	1,6335	1,412	1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan:	1 CHClF, 1 CF <sub>3</sub>
58 „CHCl <sub>2</sub> F“	CHCl <sub>2</sub> F	122	2,4562	2,144	Dichlorfluormethan:	1 CHCl <sub>2</sub> F
	CH <sub>3</sub> -CCl <sub>2</sub> F	123	3,1457	2,768	1,1-Dichlorfluorethan:	1 CH <sub>3</sub> -CCl <sub>2</sub> F
	CHCl <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	124	3,6624	3,378	1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan:	1 CHCl <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>
59 „C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> “	CFCl <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> Cl	125	4,0462	3,564	1,2,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan:	1 CFCl <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> Cl

che des Moleküls  $j$ , die aus den Gruppenwerten  $R_i$  und  $Q_i$  mit  $v_i^{(j)}$  als Anzahl der Gruppen vom Typ  $i$  im Molekül  $j$  berechnet werden.

Tabelle 8 enthält die  $R_i$ - und  $Q_i$ -Werte für 125 Strukturgruppen, die zu 59 Hauptgruppen gehören. Die Wechsel-

wirkungsparameter  $a_{mi}$  der 59 Hauptstrukturgruppen haben die Einheit Kelvin und sind in Tabelle 9 a bis 9 g aufgeführt [62–64, 87–88]. Alle Untergruppen einer Hauptgruppe haben die gleichen  $a_{mi}$ -Werte. Es ist zu beachten, daß  $a_{mi} \neq a_{im}$  ist. Diese Parameter gelten nur für die Aktivitätskoeffizienten bei Dampf-Flüssigkeit-Gleichge-

Tabelle 9a. Gruppenwechselwirkungsparameter  $a_{nm}$  [K]

bis Nr. 59  
→

	CH <sub>2</sub> 1	C=C 2	ACH 3	ACCH <sub>2</sub> 4	OH 5	CH <sub>3</sub> OH 6	H <sub>2</sub> O 7	ACOH 8
1 CH <sub>2</sub>	0,00	86,02	61,13	76,50	986,50	697,20	1318,00	1333,00
2 C=C	-35,36	0,00	38,81	74,15	524,10	787,60	270,60	526,10
3 ACH	-11,12	3,45	0,00	167,00	636,10	637,35	903,80	1329,00
4 ACCH <sub>2</sub>	-69,70	-113,60	-146,80	0,00	803,20	603,25	5695,00	884,90
5 OH	156,40	457,00	89,60	25,82	0,00	-137,10	353,50	-259,70
6 CH <sub>3</sub> OH	16,51	-12,52	-50,00	-44,50	249,10	0,00	-181,00	-101,70
7 H <sub>2</sub> O	300,00	496,10	362,30	377,60	-229,10	289,60	0,00	324,50
8 ACOH	275,80	217,50	25,34	244,20	-451,60	-265,20	-601,80	0,00
9 CH <sub>2</sub> CO	26,76	42,92	140,10	365,80	164,50	108,70	472,50	-133,10
10 CHO	505,70	56,30	23,39	106,00	529,00	-340,20	480,80	-155,60
11 CCOO	114,80	132,10	85,84	-170,00	245,40	249,63	200,80	-36,72
12 HCOO	329,30	110,40	18,12	428,00	139,40	227,80	n.a.	n.a.
13 CH <sub>2</sub> O	83,36	26,51	52,13	65,69	237,70	238,40	-314,70	-178,50
14 CNH <sub>2</sub>	-30,48	1,16	-44,85	296,40	-242,80	-481,70	-330,40	n.a.
15 CNH	65,33	-28,70	-22,31	223,00	-150,00	-370,30	-448,20	n.a.
16 (C) <sub>3</sub> N	-83,98	-25,38	-223,90	109,90	28,60	-406,80	-598,80	n.a.
17 ACNH <sub>2</sub>	1139,00	2000,00	247,50	762,80	-17,40	-118,10	-341,60	-253,10
18 Pyridin	-101,60	-47,63	31,87	49,80	-132,30	-378,20	-332,90	-341,60
19 CCN	24,82	-40,62	-22,97	-138,40	185,40	162,60	242,80	n.a.
20 COOH	315,30	1264,00	62,32	89,86	-151,00	339,80	-66,17	-11,00
21 CCl	91,46	40,25	4,68	122,90	562,20	529,00	698,20	n.a.
22 CCl <sub>2</sub>	34,01	-23,50	121,30	140,80	527,60	669,90	708,70	n.a.
23 CCl <sub>3</sub>	36,70	51,06	288,50	69,90	742,10	649,10	826,76	n.a.
24 CCl <sub>4</sub>	-78,45	160,90	-4,70	134,70	856,30	709,60	1201,00	10 000,00
25 ACCl	106,80	70,32	-97,27	402,50	325,70	612,80	-274,50	622,30
26 CNO <sub>2</sub>	-32,69	-2,00	10,38	-97,05	261,60	252,60	417,90	n.a.
27 ACNO <sub>2</sub>	5541,00	n.a.	1824,00	-127,80	561,60	n.a.	360,70	n.a.
28 CS <sub>2</sub>	-52,65	16,62	21,50	40,68	609,80	914,20	1081,00	1421,00
29 CH <sub>3</sub> SH	-7,48	n.a.	28,41	19,56	461,60	448,60	n.a.	n.a.
30 Furfural	-25,31	82,64	157,30	128,80	521,60	n.a.	23,48	n.a.
31 DOH	140,00	n.a.	221,40	150,60	267,60	240,80	-137,40	838,40
32 I	128,00	n.a.	58,68	26,41	501,30	431,30	n.a.	n.a.
33 Br	-31,52	174,60	-154,20	1112,00	721,90	494,70	n.a.	n.a.
34 C≡C	-72,88	41,38	n.a.	n.a.	68,95	n.a.	n.a.	n.a.
35 DMSO	50,49	64,07	-2,50	-143,20	-25,87	695,00	-240,00	n.a.
36 ACRY	-165,90	573,00	-123,60	397,40	389,30	218,80	386,60	n.a.
37 CICC	47,41	124,20	395,80	419,10	738,90	528,00	n.a.	n.a.
38 ACF	-5,13	-131,70	-237,20	-157,30	649,70	645,90	n.a.	n.a.
39 DMF	-31,95	249,00	-133,90	-240,20	64,16	172,20	-287,10	n.a.
40 CF <sub>2</sub>	147,30	62,40	140,60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41 COO	529,00	1397,00	317,60	615,80	88,63	171,00	284,40	-167,30
42 SiH <sub>2</sub>	-34,36	n.a.	787,90	n.a.	1913,00	n.a.	180,20	n.a.
43 SiO	110,20	n.a.	234,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
44 NMP	13,89	-16,11	-23,88	6,21	796,90	n.a.	832,20	-234,70
45 CON	27,97	9,76	n.a.	n.a.	394,80	n.a.	-509,30	n.a.
46 OCCOH	-11,92	132,40	-86,88	-19,45	517,50	n.a.	-205,70	n.a.
47 CH <sub>2</sub> S	39,93	543,60	n.a.	n.a.	n.a.	420,00	n.a.	n.a.
48 Morpholin	-23,61	161,10	142,90	274,10	-61,20	-89,24	-384,30	n.a.
49 Thiophen	-8,48	n.a.	23,93	2,85	682,50	597,80	n.a.	810,50
50 CF <sub>4</sub>	39,29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
51 CHF	105,48	-32,19	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
52 CHF <sub>2</sub>	35,69	20,90	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
53 CHF <sub>3</sub>	96,28	53,88	168,78	n.a.	-348,41	n.a.	-109,52	n.a.
54 CCIF	74,33	n.a.	20,02	n.a.	1490,66	473,13	n.a.	n.a.
55 CCIF <sub>2</sub>	21,63	-229,49	159,61	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
56 CCIF <sub>3</sub>	203,28	57,24	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
57 CHClF	-63,82	-152,62	-18,03	n.a.	596,05	n.a.	n.a.	n.a.
58 CHCl <sub>2</sub> F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
59 C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-2,34	-59,78	81,43	n.a.	1059,80	867,88	n.a.	n.a.