

# **Phasengleichgewichtsuntersuchungen dampfförmig-flüssig am System Methanol/Methylformiat unter Verwendung einer gaschromatographischen Analysenmethode<sup>1)</sup>**

VON NORBERT KOZUB, HORST SCHUBERTH UND EBERHARD LEIBNITZ

Mit 7 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Es werden die Ergebnisse von isothermen ( $t = 30\text{ °C}$ ) und isobaren ( $P = 760\text{ Torr}$ ) Phasengleichgewichtsmessungen am System Methanol/Methylformiat mitgeteilt. Gleichzeitig wird eine kurze Beschreibung der verwendeten Gaschromatographie-Apparatur gegeben, mit der die erforderlichen Analysen durchgeführt wurden.

Diese Arbeit ging aus einem Forschungsauftrag hervor, den der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ an das hiesige Institut vergab. Sie hatte zum Ziel, das Gleichgewichtsverhalten des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , das für die Herstellung des industriell als Lösungsmittel bedeutsamen Formamids von Interesse ist, zu beschreiben. Zugleich sollte unter Berücksichtigung des Umstands, daß auf Grund des verhältnismäßig hohen Esterdampfdrucks die sonst üblichen refraktometrischen oder pyknometrischen Analysenmethoden nur schwer zu gebrauchen sind, die Verwendung der Gaschromatographie als Analysenhilfsmittel geprüft werden.

## **Substanzen**

Zur Verwendung gelangten folgende Substanzen:

1. Methylalkohol, der als technisches Produkt vom VEB Leuna-Werke bezogen, über  $\text{CaO}$  getrocknet sowie mittels Magnesiummethylat nach einem von LUND und BJERRUM<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren von Spuren Wasser befreit und durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne

---

<sup>1)</sup> Siehe auch N. KOZUB, Diplomarbeit Karl-Marx-Universität Leipzig, 1959.

<sup>2)</sup> H. LUND u. J. BJERRUM, Ber. Chem. Ges. **64**, 210 (1931).

mit etwa 40 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{SDP}}^{760} &= 64,65 \text{ }^\circ\text{C} && (\text{Literatur}^3): 64,65 \text{ }^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{15} &= 1,3307 && (\text{Literatur}^3): 1,33057 \\ \rho^{20} &= 0,7912 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} && (\text{Literatur}^3): 0,7913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Dampfdruckformel gemäß Literatur<sup>3)</sup>:

$$\log P_{\text{OA}} = 8,7871 - \frac{1996,13}{T}. \quad (1)$$

2. Methylformiat, das nach einem von YOUNG und THOMAS<sup>4)</sup> angegebenen Verfahren aus Methanol und Ameisensäure hergestellt, mittels konzentrierter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung sowie  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwässert und durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne mit etwa 40 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{SDP}}^{760} &= 31,53 \text{ }^\circ\text{C} && (\text{Literatur}^5): 31,50 \text{ }^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{15} &= 1,3466 && (\text{Literatur}^4): 1,34648 \\ \rho^{20} &= 0,9742 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} && (\text{Literatur}^4): 0,97421 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Dampfdruckformel gemäß Literatur<sup>3)</sup>:

$$\log P_{\text{OE}} = 7,7657 - \frac{1488,46}{T} \quad (2)$$

### Versuchsdurchführung

Die Vermessung der Phasengleichgewichtsdaten erfolgte unter Verwendung einer von SCHUBERTH am gleichen Institut entwickelten und als G 7 bezeichneten Apparatur, die nach dem dynamischen Prinzip arbeitet und einen Vorläufer der gegenwärtig am Institut verwendeten Apparatur G 10 darstellt. Für den Aufbau und die Arbeitsweise der Apparatur gelten im Prinzip die gleichen Bedingungen, wie sie der Genannte für die G 10 in<sup>6)</sup> beschrieben hat.

Die für die Analytik verwendete Gaschromatographie-Apparatur (im folgenden abgekürzt GCA) wurde im Eigenbau angefertigt. Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitszelle (Durchflußzelle) in Verbindung mit einem 2-mV-Kompensographen (MAW Magdeburg). Die Trennsäule bestand aus einem 1,80 m langen Kupferrohr (8 · 1 mm),

<sup>3)</sup> J. TIMMERMANS, Physico-Chemical Constants, New York 1950.

<sup>4)</sup> S. YOUNG u. G. L. THOMAS, J. chem. Soc. London **63**, 1195 (1893).

<sup>5)</sup> A. WEISSBERGER u. E. PROSKAUER, Techn. org. Chem. **7**, 154 (1955).

<sup>6)</sup> H. SCHUBERTH, Z. Chem. **1**, 312 (1961).

das als Träger der stationären Phase ein sächsisches Kaolin (Körnung 200 bis 315  $\mu$ ) enthielt, dem 25% Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M} \approx 600$  (VL 40; VEB Chemische Werke Buna) zugesetzt worden war. Als mobile Phase diente Wasserstoff. Säule und Zelle waren in ein und demselben Flüssigkeitsthermostaten untergebracht, der mit einer Konstanz von  $\pm 0,05$  °C temperiert werden konnte. Die Probenaufgabe erfolgte mittels einer 0,1 cm<sup>3</sup> fassenden Injektionsspritze (KÜHN-Präzisions-Spritze; VEB Glaswerke Schmiedefeld), die eine auf 0,005 cm<sup>3</sup> genaue Proben-dosierung gestattete. Die Betriebsdaten der GCA waren:

Druck am Säuleneingang:	0,35 kp · cm <sup>-2</sup>
Schleppgasmenge:	70 cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup>
Säulentemperatur:	100 °C
Zellenheizstrom:	150 mA
Probenmenge:	etwa 0,02 cm <sup>3</sup>
Analysendauer:	etwa 15 min.

Von besonderer Wichtigkeit war das Problem der quantitativen Auswertung der gewonnenen Gaschromatogramme. Es wurde durch Eichung der GCA mit Modellgemischen aus den reinen Komponenten gelöst. Im einzelnen verfuhr man so, daß Gemische bekannter Zusammensetzung (durch Einwaage) auf die Säule gegeben und die dazugehörigen Retentionszeiten sowie Berghöhen gemessen wurden. Nach einer von CREMER und HAUPT<sup>7)</sup> angegebenen Methode kann man Gaschromatogramme quantitativ auswerten, wenn man das Produkt  $p_k$  aus Berghöhe  $h_k$  und Retentionszeit  $\tau_{Rk}$  der einzelnen Komponenten  $k$  in das Verhältnis zur Summe der gleichen Produkte aller Komponenten setzt:

$$p_k = \frac{h_k \tau_{Rk}}{\sum_{k=1}^n h_k \tau_{Rk}} \quad (3)$$

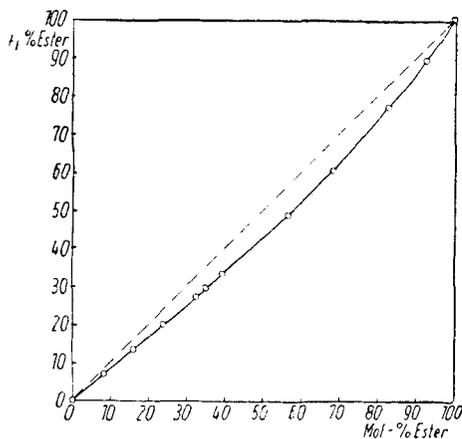


Abb. 1. Eichkurve für die gaschromatographische Analyse

Dieses Verfahren ist recht einfach und zeitsparend, da die gesamte Auswertung auf Grund des Umstands, daß die Retentionszeiten unter gleichen Versuchsbedingungen konstant sind, somit fast ausschließlich im Ausmessen der Berghöhen besteht. Im vorliegenden Fall wurde die auf den Ester E bezogene Abhängigkeit der  $p_E$ -Werte vom Molenbruch  $x'_E \equiv x'$  ermittelt; sie ergab die in Abb. 1 wiedergegebene hyperbelähnliche Kurve, mit deren Hilfe die quantitative Auswertung der Chromatogramme vorgenommen werden konnte. Die nachfolgend angeführte Tab. 1 enthält die Werte, die zur Aufstellung der in Abb. 1 gezeigten

<sup>7)</sup> E. CREMER u. R. HAUPT, Angew. Chem. **70**, 310 (1958).

Tabelle 1  
Meßwerte zur Eichung der GCA

Probe Nr.	Menge [cm <sup>3</sup> ]	Einsatzkonz. 100 · [% Ester]	h <sub>E</sub> [mm]	h <sub>A</sub> [mm]	100 p <sub>E</sub> [% Ester]	100 P <sub>E</sub> [% Ester]
1	0,020	92,6	228,5	9,0	89,4	89,4
	0,020	92,6	226,5	9,0	89,3	
2	0,015	82,9	168,5	17,0	76,8	77,0
	0,020	82,9	216,0	21,5	77,0	
	0,020	82,9	212,5	21,0	77,1	
3	0,015	68,3	144,0	31,5	60,4	60,5
	0,020	68,3	189,0	41,0	60,6	
	0,020	68,3	184,0	40,0	60,5	
4	0,015	56,6	136,0	47,5	48,8	48,7
	0,020	56,6	175,5	62,0	48,5	
	0,020	56,6	163,0	57,0	48,8	
5	0,015	39,3	106,5	71,5	33,2	33,3
	0,020	39,3	132,5	88,0	33,4	
	0,020	39,3	131,5	87,5	33,4	
6	0,015	35,0	87,5	70,0	29,4	29,4
	0,015	35,0	87,0	70,0	29,3	
	0,020	35,0	112,0	89,5	29,4	
7	0,015	32,5	80,5	72,5	27,1	27,1
	0,020	32,5	108,5	97,0	27,2	
	0,020	32,5	101,0	90,0	27,2	
8	0,015	23,8	63,0	84,6	19,8	19,9
	0,020	23,8	81,0	109,0	19,9	
	0,020	23,8	87,0	117,0	19,9	
9	0,015	16,1	45,0	98,0	13,3	13,4
	0,020	16,1	61,5	132,5	13,4	
	0,020	16,1	60,0	127,0	13,6	
10	0,015	8,3	25,5	116,0	6,8	6,9
	0,020	8,3	32,5	143,5	7,0	
	0,020	8,3	32,0	142,5	7,0	

Eichkurve dienen. Auf Grund der unveränderten Arbeitsbedingungen betragen die Retentionszeiten für

Ester:  $\tau_{RE} = 4,5$  min

Alkohol:  $\tau_{RA} = 13,5$  min.

### Ergebnisse isothermer Phasenvergleichgewichtsmessungen

In Tab. 2 sind in den ersten Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei  $T_0 = 303,2$  °K ( $\triangleq 30$  °C) durchgeführten

Tabelle 2  
 Gleichgewichtswerte für  $T_0 = 303,2^\circ\text{K}$  und Vergleich mit theoretisch errechneten Werten unter Verwendung eines  
 POTTERSCHEN Ansatzes mit  $A_0 = 0,52$

$x'_{(\text{exp})}$	$x''_{(\text{exp})}$	$P_{(\text{exp})}$	$\log f_E$	$\log f_A$	$\log \frac{f_E}{f_A} \frac{1}{1-2x'}$	$A_0(1-x')^2$	$A_0x'^2$	$P_{E(\text{th})}$	$P_{A(\text{th})}$	$P_{(\text{th})}$	$x''_{(\text{th})}$
1,000	1,000	707	0,00000	—	—	0,00000	0,52000	719	0	719	1,000
0,832	0,910	675	0,01870	0,35180	0,502	0,01468	0,35996	619	62	680	0,910
0,788	0,892	670	0,03060	0,32695	0,514	0,02337	0,32289	598	71	669	0,893
0,738	0,877	663	0,04689	0,28378	0,502	0,03569	0,28321	576	81	657	0,877
0,625	0,845	634	0,08350	0,21139	0,512	0,07313	0,20313	532	96	627	0,848
0,522	0,820	613	0,13418	0,15594	0,495	0,11881	0,14169	494	106	600	0,823
0,440	0,803	583	0,17754	0,10517	0,603	0,16307	0,10067	461	113	574	0,802
0,380	0,792	555	0,21378	0,06296	0,628	0,19989	0,07509	433	118	551	0,785
0,330	0,771	535	0,24748	0,05500	0,566	0,23343	0,05663	406	122	528	0,769
0,290	0,757	511	0,27577	0,03623	0,570	0,26213	0,04373	381	126	507	0,752
0,245	0,730	480	0,30600	0,02776	0,546	0,29641	0,03121	349	130	479	0,728
0,213	0,711	459	0,33586	0,01995	0,550	0,32207	0,02359	322	133	455	0,707
0,207	0,688	451	0,32654	0,04218	0,485	0,32700	0,02228	316	134	450	0,702
0,180	0,673	429	0,35564	0,02653	0,514	0,34965	0,01685	290	136	426	0,680
0,162	0,652	411	0,36940	0,02531	0,509	0,36517	0,01365	270	138	408	0,662
0,141	0,627	392	0,39182	0,02407	0,512	0,38370	0,01034	245	141	386	0,635
0,139	0,625	390	0,39445	0,02243	0,515	0,38549	0,01005	243	141	384	0,632
0,126	0,600	375	0,40226	0,02776	0,501	0,39722	0,00826	226	143	369	0,613
0,122	0,602	370	0,41179	0,01787	0,521	0,40086	0,00774	221	143	364	0,607
0,100	0,560	340	0,43024	0,01368	0,521	0,42120	0,00520	190	146	335	0,566
0,083	0,533	320	0,46330	0,00518	0,549	0,43726	0,00358	163	148	311	0,525
0,070	0,479	295	0,45561	0,01157	0,516	0,44975	0,00255	142	150	292	0,486
0,025	0,252	230	0,51548	0,03981	0,501	0,49433	0,00033	56	156	212	0,265
0,010	0,122	194	0,52349	0,02857	0,505	0,50965	0,00005	23	158	182	0,127
0,000	0,000	161	—	0,00000	—	0,52000	0,00000	0	160	160	0,000

Messungen festgehalten. Wie aus Spalte 6 ersichtlich, kann man offenbar das System bei dieser Temperatur in erster Näherung bei gleichzeitiger

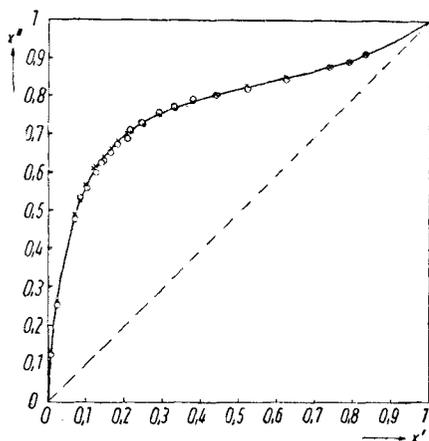


Abb. 2. Isothermes Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelte (o) und theoretisch errechnete (x) Gleichgewichtskurve für  $T_0 = 303,2^\circ\text{K}$

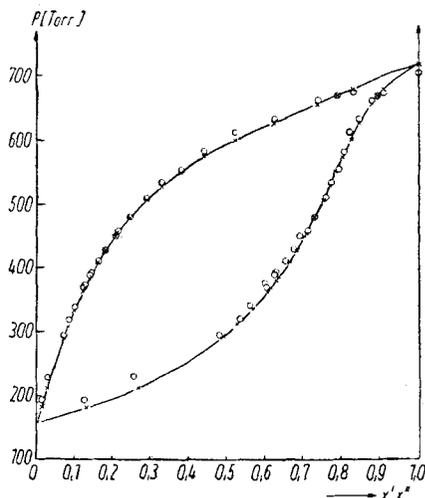


Abb. 3. Isothermes Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelte (o) und theoretisch errechnete (x) Dampfdruckkurve für  $T_0 = 303,2^\circ\text{K}$

Vernachlässigung etwaiger Abweichungen des Dampfes vom idealen Gaszustand durch einen PORTER-  
schen Ansatz

$$\frac{A^E \bar{G}'}{2,303 \cdot RT_0} \quad (4)$$

$$\equiv Q \equiv \sum_{k=1}^n x'_k \log f_k = x'(1-x') \cdot A_0$$

mit  $A_0 = 0,52$  beschreiben. Gl. (4) ist gleichwertig dem Gleichungssystem

$$\log f_B = A_0 (1-x')^2 \quad (5a)$$

$$\log f_A = A_0 x'^2; \quad (5b)$$

die Aktivitätskoeffizienten  $f_k$  sind hierbei in bekannter Weise durch

$$f_k \equiv \frac{x''_k \cdot P}{x'_k \cdot P_{0k}} \quad (6)$$

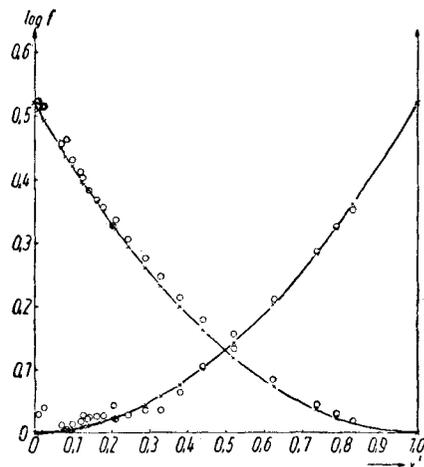


Abb. 4. Isothermes Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelte (o) und theoretisch errechnete (x) Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten für  $T_0 = 303,2^\circ\text{K}$

definiert. Die letzten Spalten der Tab. 2 geben die gemäß den Gln. (5) errechneten Daten des isothermen Phasengleichgewichts wieder wobei den Berechnungen die sich aus den Dampfdruckformeln (1) und (2) ergebenden Werte

$$P_{0E}(T_0) = 719 \text{ Torr}$$

$$P_{0A}(T_0) = 160 \text{ Torr}$$

zugrunde gelegt wurden. Die Abb. 2 bis 4 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten und den auf die genannte Weise theoretisch bestimmten Kurvenzügen.

### Ergebnisse isobarer Phasengleichgewichtsmessungen

In Tab. 3 sind in den ersten Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei  $P = 760$  Torr durchgeführten Messungen festgehalten. Um sie auch hier mit thermodynamisch konsistenten Werten vergleichen zu können, läßt sich folgender Weg einschlagen, der zugleich zur Vorausberechnung isobarer Phasengleichgewichtsdaten dient, wenn das isotherme Phasengleichgewichtsverhalten des Systems bei einer im gleichen Siedebereich gelegenen Temperatur bekannt ist:

Für die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten  $f_k$  bei konstantem  $x'_k$  gilt

$$\left( \frac{\partial \log f_k}{\partial T} \right)_{x'_k} = - \frac{\Delta H_k}{RT^2}. \quad (7)$$

Daraus folgt für Temperaturen in der Nachbarschaft von  $T_0$  nach Integration mit konstant angenommenem  $\Delta H_k$

$$(\log f_k)_{x'_k}^{(T)} - (\log f_k)_{x'_k}^{(T_0)} = \frac{\Delta H_k}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (8)$$

oder

$$T_0 \left[ T (\log f_k)_{x'_k}^{(T)} - \frac{\Delta H_k}{R} \right] = T \left[ T_0 (\log f_k)_{x'_k}^{(T_0)} - \frac{\Delta H_k}{R} \right]. \quad (9)$$

Kann über den Gang des Aktivitätskoeffizienten mit der Temperatur nichts Näheres ausgesagt werden, so ist Gl. (9) am einfachsten zu befriedigen durch die Annahme

$$T (\log f_k)_{x'_k}^{(T)} = T_0 (\log f_k)_{x'_k}^{(T_0)} = \frac{\Delta H_k}{R} = \text{const.} \quad (10)$$

Damit hat man bei Berücksichtigung von (5)

$$\log f_E = \frac{T_0}{T} A_0 (1 - x)^2 \quad (11a)$$

$$\log f_A = \frac{T_0}{T} A_0 x^2. \quad (11b)$$

Tabelle 3

Gleichgewichtswerte für P = 760 Torr und Vergleich mit theoretisch vorausberechneten Werten unter Annahme temperaturkonstanter partieller molarer Mischungsenthalpie und Gültigkeit eines PORTERSCHEAN Ansatzes mit  $A_0 = 0,52$  für  $T_0 = 303,2$  °K

$T_{(exp)}$	$x'_{(exp)}$	$x''_{(exp)}$	$P_{0E}$	$P_{0A}$	$\log f_E$	$\log f_A$	$x'_{(th)}$	$x''_{(th)}$	$\frac{T_0}{T} A_0 (1-x'_{(th)})^2$	$\frac{T_0}{T} A_0 x'^2_{(th)}$
337,8	0,000	0,000	2290	756	—	0,00230	0,001	0,009	0,46607	0,00000
336,0	0,008	0,098	2168	703	0,63289	-0,00745	0,010	0,082	0,45967	0,00005
334,2	0,018	0,159	2052	653	0,51476	-0,00144	0,021	0,158	0,45238	0,00021
333,0	0,028	0,207	1976	621	0,45384	-0,00065	0,028	0,204	0,44688	0,00037
330,1	0,049	0,315	1808	551	0,43172	-0,00283	0,048	0,309	0,43321	0,00110
327,3	0,075	0,406	1654	489	0,39575	-0,00087	0,070	0,397	0,41688	0,00236
324,9	0,098	0,462	1528	440	0,37010	0,01292	0,093	0,469	0,39898	0,00419
322,9	0,119	0,517	1432	403	0,36282	0,01448	0,115	0,523	0,38221	0,00645
321,3	0,142	0,558	1360	376	0,34161	0,01758	0,135	0,563	0,36738	0,00895
318,6	0,179	0,613	1240	332	0,32199	0,03306	0,178	0,627	0,33446	0,01568
317,5	0,196	0,638	1194	316	0,31637	0,03459	0,199	0,651	0,31888	0,01968
316,2	0,226	0,659	1142	297	0,28792	0,05208	0,229	0,681	0,29663	0,02617
315,0	0,242	0,682	1096	281	0,29097	0,05488	0,259	0,703	0,27509	0,03361
314,1	0,273	0,703	1063	270	0,26507	0,06066	0,286	0,721	0,25592	0,04106
312,5	0,325	0,730	1006	251	0,22966	0,08321	0,344	0,751	0,21732	0,05976
311,2	0,383	0,760	962	231	0,19527	0,10714	0,413	0,781	0,17470	0,08648
310,2	0,430	0,774	927	225	0,16900	0,12688	0,470	0,796	0,14270	0,11222
309,4	0,471	0,796	902	217	0,15351	0,13053	0,526	0,813	0,11458	0,14110
308,8	0,520	0,808	883	211	0,12626	0,15860	0,576	0,827	0,09187	0,16954
308,3	0,562	0,820	865	205	0,10789	0,18284	0,626	0,840	0,07148	0,20025
307,6	0,635	0,835	845	199	0,07287	0,23714	0,685	0,856	0,05090	0,24071
306,9	0,702	0,857	825	192	0,05100	0,27861	0,751	0,877	0,03161	0,28990
306,4	0,750	0,875	808	187	0,04037	0,30794	0,808	0,897	0,01898	0,33622
305,4	0,885	0,914	781	179	0,00217	0,50175	0,907	0,942	0,00446	0,42449
305,2	0,914	0,930	773	176	0,00017	0,54590	0,940	0,960	0,00186	0,45682
304,8	1,000	1,000	762	173	-0,00113	—	0,990	0,993	0,00005	0,50671

Nimmt man  $T_0 = 303,2 \text{ °K}$  und  $A_0 = 0,52$  entsprechend den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts an, so kann nunmehr eine genäherte Vorausberechnung der isobaren Gleichgewichtswerte im Anschluß an die Ermittlung der isothermen Werte erfolgen. Hierzu ist nur noch notwendig, für vorgegebene Werte von  $T$  die zugehörigen Werte von  $x'$  durch Aufsuchen der Nullstellen der Funktion

$$\Pi(x', T) = P - x' P_{0E} \cdot 10^{\frac{T_0}{T} A_0 (1-x')^2} - (1-x') P_{0A} \cdot 10^{\frac{T_0}{T} A_0 x'^2} \quad (12)$$

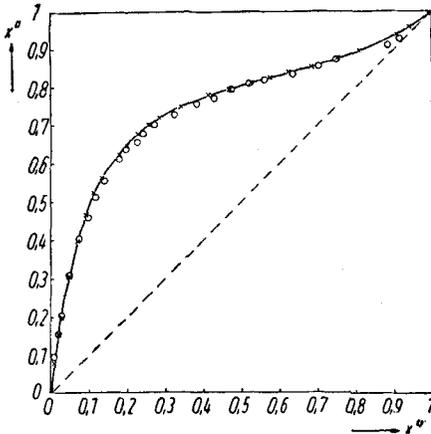


Abb. 5. Isobares Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelte (o) und theoretisch vorausberechnete (x) Gleichgewichtskurve für  $P = 760 \text{ Torr}$

und die zugehörigen Werte von  $x''$  gemäß

$$x'' = \frac{1}{P} \cdot x' P_{0E} \cdot 10^{\frac{T_0}{T} A_0 (1-x')^2} \quad (13)$$

zu ermitteln. Dabei ist gemäß den Gln. (1) und (2) die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke der reinen Komponenten zu berücksichtigen.

Die letzten Spalten der Tab. 3 geben die in dieser Weise unter Verwendung des bekannten NEWTONSchen Tangentenverfahrens

$$x'^{(n+1)} = x'^{(n)} - \frac{\Pi^{(n)}}{\dot{\Pi}^{(n)}} \quad (14)$$

mit

$$\dot{\Pi} \equiv \frac{\partial \Pi}{\partial x'} = (1 - 2 x' + 2 x'^2) \quad (15)$$

$$\times \left( P_{0A} \cdot 10^{\frac{T_0}{T} A_0 x'^2} - P_{0E} \cdot 10^{\frac{T_0}{T} A_0 (1-x')^2} \right)$$

zur Lösung der Gl. (12) vorausberechneten Daten des isobaren Phasengleichgewichts wieder. Die Abb. 5 bis 7 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentell gefundenen Gleichgewichtsdaten und den gemäß Vorausberechnung ermittelten Kurvenzügen.

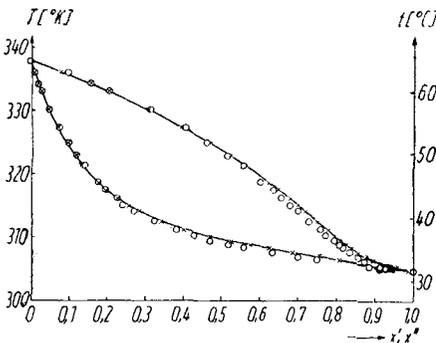


Abb. 6. Isobares Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelte (o) und theoretisch vorausberechnete (x) Siedetemperaturkurve für  $P = 760 \text{ Torr}$

### Diskussion

Wie die in den Tabellen und Abb. 2 und 3 wiedergegebene Gegenüberstellung zwischen experimentell ermittelten und theoretisch errechneten Gleichgewichtswerten zeigt, ist die Übereinstimmung im allgemeinen durchaus befriedigend. Das System  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$

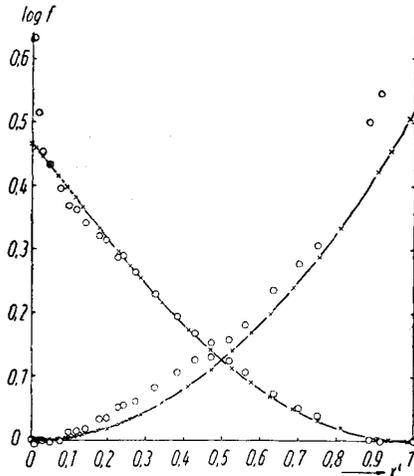


Abb. 7. Isobares Phasengleichgewicht dampfförmig-flüssig des Systems  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3$ , experimentell ermittelter (o) und theoretisch vorausberechneter (x) Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten für  $P = 760$  Torr

befolgt in guter Näherung den Ansatz von PORTER; es kann somit als „schwach ideal“ charakterisiert werden.

Was die Abweichungen der isobaren Werte bei tieferen Temperaturen betrifft, so dürften sie eher auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen sein, da die theoretische Vorausberechnung gerade um so besser zutreffen müßte, je mehr  $T \rightarrow T_0$  geht. Des weiteren ist der experimentell gefundene Dampfdruck des reinen Esters bei  $T_0 = 303,2$  °K wahrscheinlich falsch gemessen worden. Sonst beträgt der Fehler bei der Druckbestimmung im allgemeinen maximal  $\pm 0,5$  Torr, bei der Temperaturermittlung  $\pm 0,05$  °C, bei der Konzentrationsbestimmung  $\pm 0,025$ . Im Vergleich zur Gleichgewichtsmessung ist der Fehler, der speziell durch das Ausmessen der Chromatogramme, durch die Interpolation und durch eine Ungenauigkeit bei der Probeneinführung entstehen kann, verhältnismäßig klein; er beträgt etwa  $\pm 0,005$ . Damit

ist gezeigt, daß eine gaschromatographische Analyse durchaus in der Lage ist, den seitens der Verfahrenstechnik an eine Bestimmung von Phasengleichgewichtsdaten gestellten Genauigkeitsforderungen zu entsprechen.

Zum Schluß möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. LEIBNITZ für sein stetes Interesse und für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können, ihren besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. medizin. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1961.