

Phasengleichgewichtsmessungen. IV

Die Phasengleichgewichte dampfförmig/flüssig des Systems Phenol/*n*-Butylacetat/Wasser bei 44,4° C

Von ROLF WELLER¹⁾, HORST SCHUBERTH und EBERHARD LEIBNITZ

Mit 13 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen am genannten System bei einer Schnitttemperatur von 44,4° C mitgeteilt. Der Auswertung wurden hierbei die Ergebnisse der analogen Messungen der Phasengleichgewichte flüssig/flüssig, wie wir sie in unserer ersten Veröffentlichung²⁾ bekanntgegeben hatten, zugrunde gelegt.

Im Hinblick auf die Bedeutung, die dem ternären System $C_6H_5OH/n-CH_3COOC_4H_9/H_2O$ (nachfolgend mit S1/S2/LO abgekürzt) im Rahmen des Phenosolvanverfahrens in der chemischen Industrie zukommt, untersuchten wir das isotherme Gleichgewicht dampfförmig-flüssig dieses Systems bei $t = 44,4^\circ C$. Diese Arbeiten bilden die Fortsetzung und zugleich den Abschluß der bereits in früheren Bänden dieser Zeitschrift mitgeteilten Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen an diesem System. Sie sind zum großen Teil Bestandteil einer Ingenieurarbeit, die der eine von uns¹⁾ an unserem Institut für die Ingenieurschule Köthen angefertigt hat.

Substanzen

Zur Verwendung gelangten folgende Substanzen:

1. Wasser, das zweimal destilliert wurde;
2. *n*-Butylacetat, das als technisches Produkt von den Buna-Werken bei Merseburg bezogen, über $CuSO_4$ getrocknet und zweimal durch fraktionierte Destillation in einer Füllkörpersäule mit etwa 60 theoretischen Böden

¹⁾ Siehe auch R. WELLER, Ingenieurarbeit Ingenieurschule f. Chemie Köthen, 1959. Die hier mitgeteilten experimentellen Werte entsprechen einer nochmaligen Durchmessung des Systems durch den genannten Autor unter Hinzuziehung verbesserter Meßverfahren.

²⁾ H. SCHUBERTH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. 6, 31 u. 332 (1958).

in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde ($t_{\text{Sdp}}^{760} = 126,1^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,3941$; $\rho^{20} = 0,882 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; IR-Spektrum ohne Besonderheiten);

3. Phenol, das in Form loser Kristalle mit einer DAB 6 entsprechenden Reinheit von VEB Schering Berlin-Adlershof bezogen und durch fraktionierte Destillation unter Feuchtigkeitsabschluß in einer Füllkörpersäule mit etwa 50 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde ($t_{\text{Sdp}}^{760} = 182,0^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{44,4} = 1,5400$; $t_{\text{Schm}}^{760} = 40,6^\circ\text{C}$; IR-Spektrum ohne Besonderheiten).

Versuchsausführung

Die Vermessung der Phasengleichgewichtsdaten bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ erfolgte unter Verwendung einer von SCHUBERTH am gleichen Institut entwickelten und als G 8 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 in³⁾ beschrieben hat.

Zur Konzentrationsanalyse der flüssigen Phasen der heterogenen Flüssigkeit und des kondensierten Dampfes wurden die von uns früher in²⁾ veröffentlichten Phasengleichgewichtswerte flüssig/flüssig des in Rede stehenden Systems herangezogen, insbesondere die Lage des Konnodenfeldes und der Gang von Brechungsindex und Dichte bei $44,4^\circ\text{C}$ längs der S- und L-Binodalkurvenzweige (vgl. auch Abb. 8, 9 und 10 dieser Veröffentlichung). Die Richtigkeit unserer seinerzeitigen Messungen konnten neuerdings NARASIMHAN, REDDY und CHARI bestätigen⁴⁾. Speziell erfolgte die Ermittlung des Verlaufs der Dampflinie für das heterogene flüssige Gebiet („H-Linie“) gemäß der Formel

$$g''_{\text{SI,H}} = \frac{g_{\text{SI}}^{(\text{S})} \varrho^{(\text{S})} V^{(\text{S})} + g_{\text{SI}}^{(\text{L})} \varrho^{(\text{L})} V^{(\text{L})}}{\varrho^{(\text{S})} V^{(\text{S})} + \varrho^{(\text{L})} V^{(\text{L})}}; \quad (i = 1; 2) \quad (1)$$

Hierbei wurden die Volumina unmittelbar an der silikonisierten Dampfprobenvorlage mit einer Genauigkeit von $\Delta V = \pm 0,025 \text{ ml}$ und die übrigen Größen mittelbar über den Brechungsindex mit einer Genauigkeit von $\Delta n_{\text{D}}^{44,4} = \pm 0,0001$ bestimmt.

Die Messung des Druckes erfolgte mittels Hg-Manometern unter Zuhilfenahme eines nach unseren Angaben am Institut gebauten Kathetometers; Genauigkeit: $\pm 0,05 \text{ Torr}$. Im Bereich $< 10 \text{ Torr}$ kam ein ebenfalls nach eigenen Konstruktionsangaben gebautes temperierbares Zweistoff-Schrägrohr-Manometer (Füllung: Hg und Hochvakuumöl) zur Anwendung, das in gleicher Weise den Druck auf $\Delta P = \pm 0,05 \text{ Torr}$ genau zu bestimmen gestattete. (Literatur-Dampfdruckwerte konnten innerhalb der angegebenen Fehlergrenze weitgehend bestätigt werden.)

System Phenol/Wasser (S1/L0)

Tabelle 1 enthält zunächst die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung

³⁾ H. SCHUBERTH, Z. Chem. 1, 312 (1961).

⁴⁾ K. S. NARASIMHAN, C. C. REDDY u. K. S. CHARI, Journ. Chem. Eng. Data 7, 340 (1962).

Tabelle 1

Experimentell ermittelte und durch Ausgleich gefundene Phasengleichgewichtsdaten für das System Phenol/Wasser (S1/LO) bei $t = 44,4^\circ\text{C}$. (x_k = Molenbruch der Komponente k ; g_k = Gewichtsbruch der Komponente k ; P = Dampfdruck in Torr. Ausgegliche Werte sind durch Querstrich gekennzeichnet)

x'_{LO}	g'_{LO}	g''_{LO}	\bar{g}''_{LO}	P	\bar{P}	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{LO}$	$\lg \bar{f}_{S1}$	$\lg \bar{f}_{LO}$	$\lg \frac{\bar{f}_{S1}}{\bar{f}_{LO}}$
1,000	1,000	1,000	1,000	69,7	69,7	?	0,000	1,98	0,000	1,98
0,995	0,976	0,969	0,969	70,1	70,1	1,69	0,002	1,69	0,002	1,69
0,991	0,955	0,955	0,955	70,3	70,3	1,62	0,004	1,61	0,003	1,61
0,979	0,898	0,936	0,936	70,1	70,1	1,41	0,006	1,407	0,006	1,401
0,950	0,784	0,936	0,936	70,1	70,1	1,03	0,02	1,029	0,017	1,012
0,900	0,633	0,936	0,936	70,1	70,1	0,73	0,04	0,732	0,041	0,691
0,800	0,434	0,936	0,936	70,1	70,1	0,43	0,09	0,431	0,093	0,338
0,750	0,365	0,936	0,936	70,1	70,1	0,33	0,12	0,322	0,121	0,201
0,773	0,345	0,936	0,936	70,1	70,1	0,30	0,13	0,303	0,132	0,171
0,700	0,309	0,933	0,933	69,5	69,4	0,28	0,15	0,279	0,146	0,133
0,600	0,223	0,926	0,926	67,1	68,4	0,17	0,20	0,182	0,207	- 0,025
0,566	0,200	0,923	0,923	66,2	67,7	0,16	0,22	0,149	0,228	- 0,079
0,526	0,175	0,920	0,920	65,0	66,7	0,11	0,24	0,121	0,253	- 0,132
0,480	0,150	0,917	0,917	62,8	64,7	0,08	0,27	0,086	0,279	- 0,193
0,427	0,125	0,913	0,913	60,0	61,5	0,04	0,30	0,049	0,308	- 0,259
0,367	0,100	0,904	0,904	55,6	56,1	0,01	0,33	0,009	0,332	- 0,323
0,298	0,075	0,890	0,890	48,0	48,5	- 0,03	0,35	- 0,027	0,358	- 0,385
0,250	0,060	0,872	0,872	40,8	42,6	- 0,06	0,36	- 0,036	0,377	- 0,413
0,216	0,050	0,843	0,853	34,0	37,3	- 0,06	0,34	- 0,041	0,380	- 0,421
0,179	0,040	0,806	0,817	28,6	31,1	- 0,05	0,34	- 0,041	0,378	- 0,419
0,139	0,030	0,727	0,767	21,0	24,4	- 0,02	0,31	- 0,036	0,377	- 0,413
0,096	0,020	0,627	0,676	14,6	17,2	- 0,01	0,29	- 0,027	0,373	- 0,400
0,053	0,010	0,474	0,515	9,0	10,2	- 0,01	0,30	- 0,013	0,371	- 0,384
0,000	0,000	0,000	0,000	1,7	1,7	0,00	?	0,000	0,369	- 0,369

der Realgaskorrekturen. Die bei geringen Wasserkonzentrationen gemessenen Werte sind naturgemäß ungenau, da sich Umlaufapparaturen mit fallendem Wassergehalt auf Grund des niedrigen Totaldruckes zur Messung immer schlechter eignen. Versuche, den Gang der gefundenen Werte mathematisch mittels eines zweiseitigen REDLICH-KISTER-Ansatzes zu interpretieren, scheiterten, da es nicht möglich war, die von SCHUBERTH an anderer Stelle⁵⁾ genannten 5 Forderungen hinsichtlich der thermodynamischen Konsistenz bei der mathematischen Interpretation experimenteller Meßwerte isothermer Phasengleichgewichte binärer Systeme mit beschränkter gegenseitiger Löslichkeit gleichzeitig zu erfüllen. So wurden ausgeglichene Phasengleichgewichtswerte lediglich dadurch gewonnen, daß eine Kurve

⁵⁾ H. SCHUBERTH, J. prakt. Chem. **20**, 99 (1963).

$\lg \frac{f_{S1}}{f_{LO}} = f(x'_{S1})$ aufgesucht wurde, die die von SCHUBERTH für derartige Systeme aus der HERINGTONSchen Integralbedingung⁶⁾

$$\int_0^1 \lg \frac{f_{S1}}{f_{LO}} dx'_{S1} = 0 \tag{2}$$

abgeleitete Gleichung (vgl. ⁵⁾)

$$(1 - x'_{S1}) \lg c_{LO} - x'_{S1} \lg c_{S1} + (x'_{S1} - x'_{S1}^{(L)}) \lg \frac{f_{S1}^{(S)}}{f_{LO}^{(L)}} = \int_1^{x'_{S1}^{(S)}} \lg \frac{f_{S1}}{f_{LO}} dx'_{S1} + \int_{x'_{S1}^{(L)}}^0 \lg \frac{f_{S1}}{f_{LO}} dx'_{S1} \tag{3}$$

optimal erfüllt. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten und durch einen Querstrich gekennzeichnet. Ihre graphische Darstellung ergibt die in den Abb. 1, 2 und 3 wiedergegebenen Kurven.

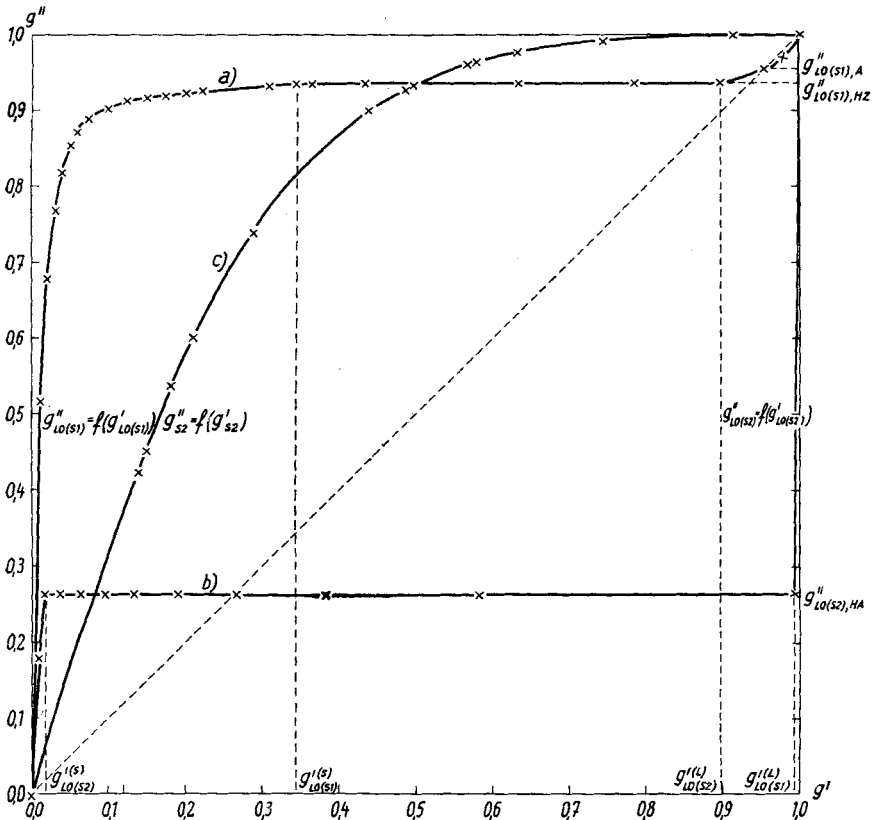


Abb. 1. Die Gleichgewichtskurven dampfförmig-flüssig bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für die Systeme
 a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$

⁶⁾ E. F. G. HERINGTON, Nature 160, 610 (1947).

Wie man erkennt, hat das System zwischen $g'_{LO}{}^{(S)} = 0,345$ und $g'_{LO}{}^{(L)} = 0,898$ eine Mischungslücke. Hierzu gehört ein Heterozeotrop mit den Daten $\bar{P}_{HZ} = 70,1$ Torr und $\bar{g}''_{LO,HZ} = 0,936$. Das Azeotrop liegt im homogenen (L-) Bereich und hat die Daten $\bar{P}_A = 70,3$ Torr und $\bar{g}''_{LO,A} = 0,955$. Be-

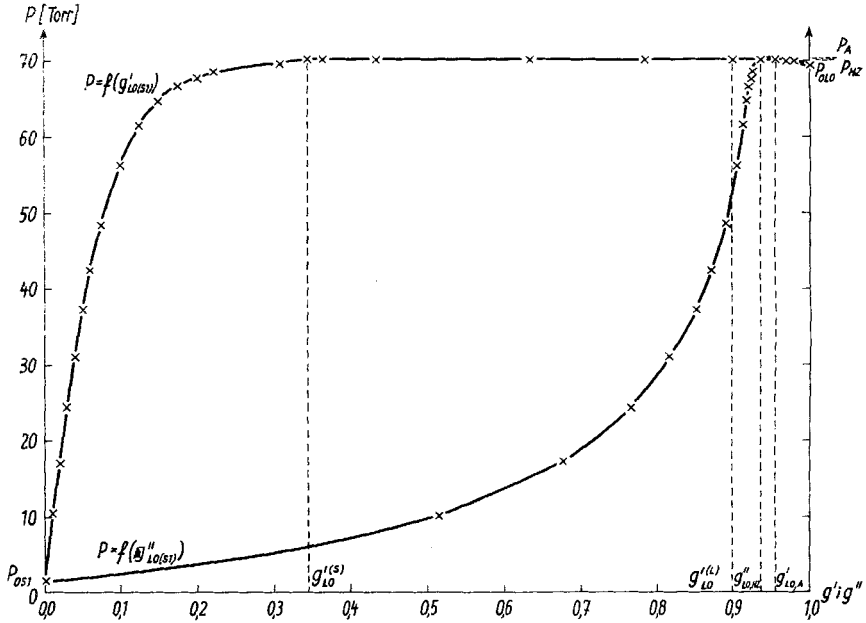


Abb. 2. Die Dampfdruckkurven bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$

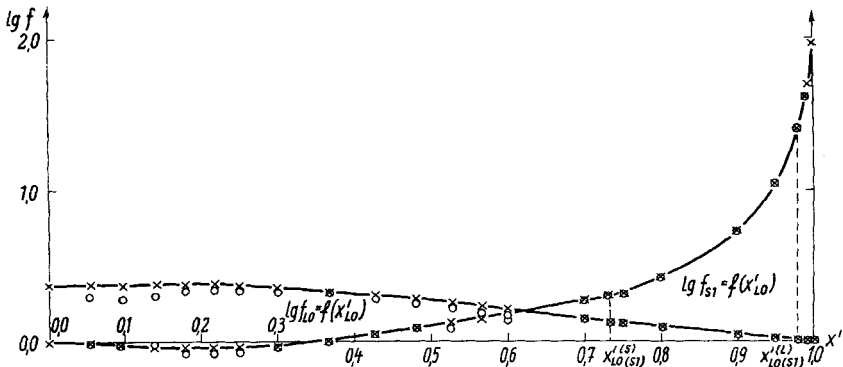


Abb. 3. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$; \times theoretisch errechnet; \circ experimentell ermittelt

sonders bemerkenswert ist der Umstand, daß die Kurven für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten (s. Abb. 3) schwache Extrema bei $x'_{LO} \approx 0,216$ aufzuweisen scheinen. Solche Feststellungen haben andere Autoren

an ähnlich beschaffenen Systemen ebenfalls getroffen; so z. B. SCHNEIDER und WILHELM am System Butylglykol/Wasser⁷⁾). Im übrigen ist der qualitative Gang der Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration ungefähr so, wie ihn auch GÖLLES in einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung beschrieben hat⁸⁾.

System Butylacetat/Wasser (S2/LO)

Tab. 2 enthält die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung der Realgas-korrekturen sowie die entsprechenden durch Vorausberechnung gewonnenen

Tabelle 2

Experimentell ermittelte und durch Ausgleich gefundene Phasengleichgewichtsdaten für das System Butylacetat/Wasser (S2/LO) bei $t = 44,4^\circ\text{C}$. (x_k = Molenbruch der Komponente k; g_k = Gewichtsbruch der Komponente k; P = Dampfdruck in Torr. Ausgeglichene Werte sind durch Querstrich gekennzeichnet)

x'_{LO}	g'_{LO}	g''_{LO}	\bar{g}''_{LO}	P	\bar{P}	$\lg f_{S_2}$	$\lg f_{LO}$	$\lg \bar{f}_{S_2}$	$\lg \bar{f}_{LO}$	$\lg \frac{f_{S_2}}{f_{LO}}$
1,000	1,000	1,000	1,000	69,7	69,7	?	0,000	3,018	0,000	3,018
0,999	0,994	0,263	0,264	100,0	99,7	3,015	0,000	3,013	0,000	3,013
0,900	0,583	0,263	0,264	100,0	99,7	0,970	0,046	0,967	0,045	0,921
0,800	0,383	0,263	0,264	100,0	99,7	0,669	0,097	0,666	0,097	0,569
0,700	0,266	0,263	0,264	100,0	99,7	0,493	0,155	0,490	0,155	0,335
0,600	0,189	0,263	0,264	100,0	99,7	0,368	0,222	0,365	0,221	0,143
0,500	0,134	0,263	0,264	100,0	99,7	0,271	0,301	0,268	0,301	-0,033
0,400	0,094	0,263	0,264	100,0	99,7	0,192	0,398	0,188	0,398	-0,209
0,300	0,062	0,263	0,264	100,0	99,7	0,125	0,523	0,122	0,523	-0,401
0,200	0,037	0,263	0,264	100,0	99,7	0,066	0,699	0,064	0,699	-0,635
0,100	0,017	0,263	0,264	100,0	99,7	0,015	1,000	0,012	1,000	-0,988
0,050	0,008	?	0,181	?	77,1	?	?	0,003	1,114	-1,111
0,000	0,000	0,000	0,000	32,5	32,5	0,000	?	0,000	1,234	-1,234

Werte. Dabei diene für die Vorausberechnung die von SCHUBERTH entwickelte Methode des „zweiseitigen PORTERSchen Ansatzes“⁹⁾:

$$\lg f_{S_2} = {}^{(10)}A_L(1 - x'_{S_2})^2; \lg f_{LO} = {}^{(10)}A_L x'^2_{S_2} \quad \text{für } 0 \leq x'_{S_2} \leq x'^{(L)}_{S_2} \quad (4a)$$

$$\lg f_{S_2} = {}^{(10)}A_S(1 - x'^{(S)}_{S_2})^2; \lg f_{LO} = {}^{(10)}A_S x'^2_{S_2} \quad \text{für } x'^{(S)}_{S_2} \leq x'_{S_2} \leq 1, \quad (4b)$$

die speziell für das genannte System die PORTERSchen Konstanten

$${}^{(10)}A_L = 3,018 \text{ und } {}^{(10)}A_S = 1,234 \quad (5)$$

liefert, wie bereits in¹⁰⁾ näher gezeigt. Die so gewonnenen Werte wurden als Ausgleichswerte angesehen. Ihre graphische Darstellung ergibt die in den Abb. 1, 4 und 5 wiedergegebenen Kurven.

7) G. SCHNEIDER u. G. WILHELM, Z. phys. Chem. (NF) **20**, 219 (1959).

8) F. GÖLLES, Mh. Chemie **93**, 1019 (1962).

9) H. SCHUBERTH, Z. phys. Chem. **217**, 236 (1961).

10) H. SCHUBERTH, Chem. Techn. **15**, 92 (1963).

Wie man erkennt, hat das System zwischen $g_{LO}^{(S)} = 0,017$ und $g_{LO}^{(L)} = 0,994$ eine Mischungslücke. Hierzu gehört ein Heteroazeotrop mit den Daten $\bar{P}_{HA} = 99,7$ Torr und $\bar{g}_{LO,HA}'' = 0,264$. Das System kann man folglich gemäß der in ¹¹⁾ gegebenen Definition auch als „stark nichtideal“ betrachten und mit einfacheren, jedoch weniger treffsicheren Näherungsmethoden vorausberechnen ¹²⁾.

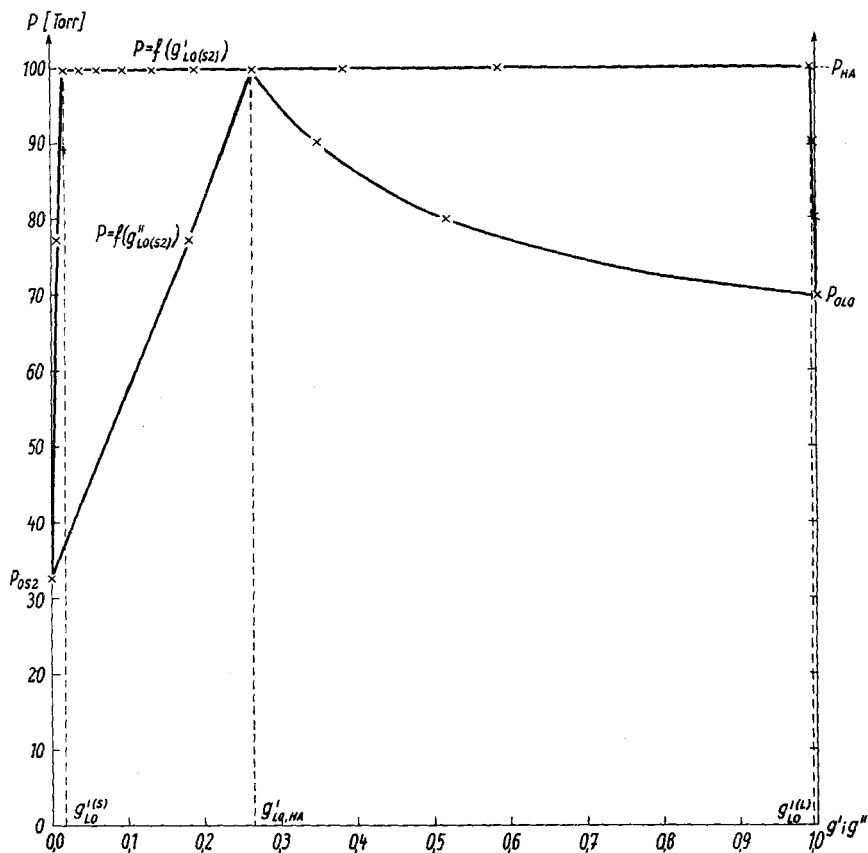


Abb. 4. Die Dampfdruckkurven bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$

System Phenol/Butylacetat (S1/S2)

Tab. 3 enthält wieder die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung der

¹¹⁾ H. SCHUBERTH, J. prakt. Chem. **6**, 266 (1958). Die dortige fehlerhafte Darstellung unter II.3 wurde in Mb. Dt. Akad. Wiss. **2**, 616 (1960) korrigiert.

¹²⁾ H. SCHUBERTH, Abhdlg. DAW Berlin, Klasse f. Chemie, Geologie u. Biologie, **3** (1960).

Realgaskorrekturen sowie die entsprechenden durch Vorausberechnung gewonnenen Werte. Dabei diente für die Vorausberechnung eine Reihenent-

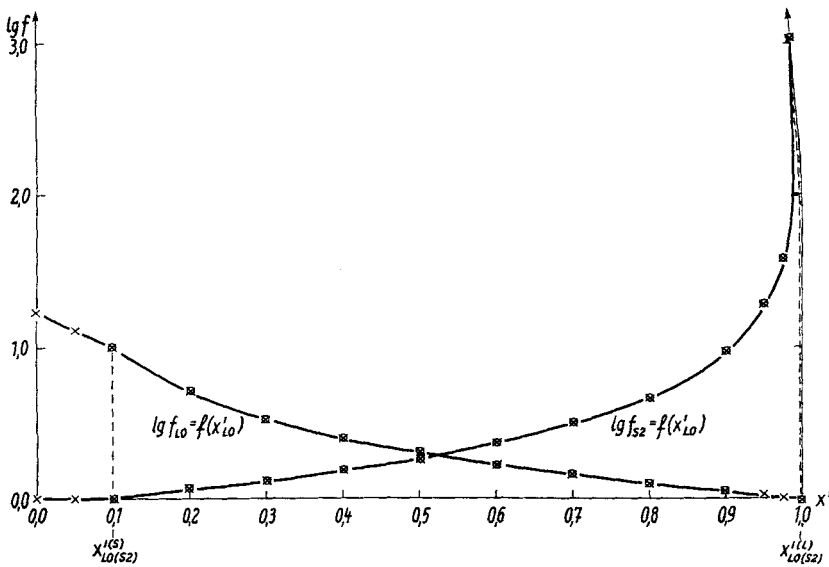


Abb. 5. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$; \times theoretisch errechnet; \circ experimentell ermittelt

Tabelle 3

Experimentell ermittelte und durch Ausgleich gefundene Phasengleichgewichtsdaten für das System Phenol/Butylacetat (S 1/S 2) bei $t = 44,4^\circ\text{C}$. (x_k = Molenbruch der Komponente k ; g_k = Gewichtsbruch der Komponente k ; P = Dampfdruck in Torr. Ausgeglichenen Werte sind durch Querstrich gekennzeichnet)

x'_{s2}	g'_{s2}	g''_{s2}	\bar{g}''_{s2}	P	\bar{P}	$\lg f_{s1}$	$\lg f_{s2}$	$\lg \bar{f}_{s1}$	$\lg \bar{f}_{s2}$	$\lg \frac{\bar{f}_{s1}}{\bar{f}_{s2}}$
1,000	1,000	1,000	1,000	32,5	32,5	?	-0,000	-0,950	-0,000	-0,950
0,894	0,912	0,999	0,999	28,4	28,3	-0,802	-0,010	-0,725	-0,012	-0,713
0,701	0,743	0,990	0,991	19,6	18,6	-0,231	-0,071	-0,408	-0,092	-0,316
0,582	0,632	0,976	0,976	14,4	13,1	-0,231	-0,131	-0,265	-0,172	-0,094
0,528	0,580	0,967	0,963	12,3	11,0	-0,212	-0,162	-0,212	-0,214	0,002
0,448	0,500	0,941	0,933	9,3	8,3	-0,147	-0,227	-0,146	-0,283	0,137
0,435	0,487	0,935	0,927	8,5	7,9	-0,156	-0,257	-0,137	-0,295	0,158
0,389	0,440	0,887	0,898	7,1	6,6	-0,032	-0,314	-0,107	-0,338	0,231
0,247	0,288	0,756	0,737	4,1	3,8	-0,040	-0,438	-0,040	-0,481	0,442
0,179	0,212	0,640	0,600	3,1	3,0	-0,041	-0,503	-0,020	-0,554	0,534
0,153	0,182	0,562	0,536	2,7	2,7	-0,037	-0,558	-0,014	-0,582	0,568
0,123	0,148	0,466	0,450	2,5	2,4	-0,008	-0,587	-0,009	-0,615	0,606
0,114	0,137	0,437	0,423	2,4	2,4	-0,010	-0,602	-0,008	-0,625	0,617
0,000	0,000	0,000	0,000	1,7	1,7	0,000	?	0,000	-0,750	0,750

wicklung nach REDLICH und KISTER (Schreibweise in Anlehnung an HAASE¹³) und Abbruch nach dem zweiten Glied:

$$\begin{aligned} \lg f_{S1} &= [^{(10)}A + ^{(10)}B(4 x'_{S1} - 1)] (1 - x'_{S1})^2 \\ \lg f_{S2} &= [^{(10)}A + ^{(10)}B(4 x'_{S1} - 3)] x'^2_{S1}, \end{aligned} \quad (6)$$

die speziell für das genannte System die REDLICH-KISTER-Konstanten

$$^{(10)}A = -0,85 \text{ und } ^{(10)}B = +0,10 \quad (7)$$

liefert. Die so gewonnenen Werte wurden als Ausgleichswerte angesehen. Ihre graphische Darstellung ergibt die in den Abb. 1, 6 und 7 wiedergegebenen Kurven.

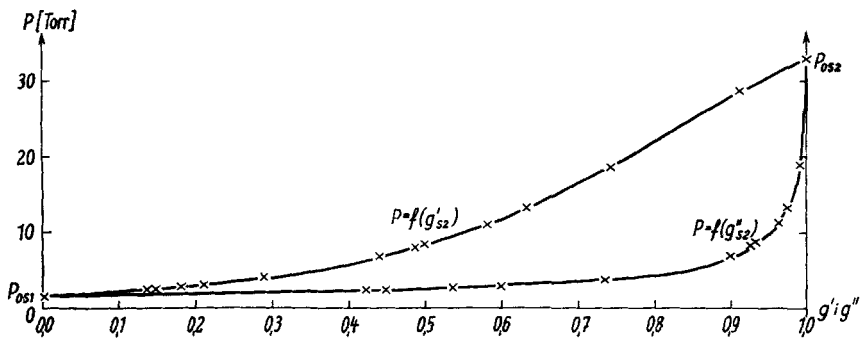


Abb. 6. Die Dampfdruckkurven bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$.

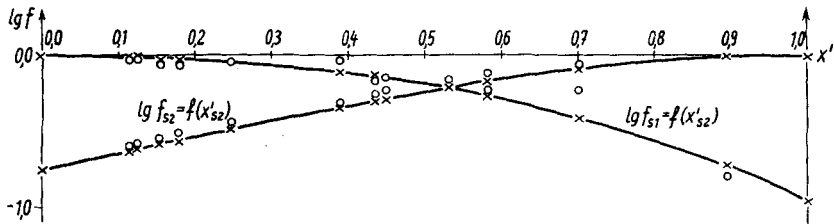


Abb. 7. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$; \times theoretisch errechnet; \circ experimentell ermittelt

Wie man erkennt, hat das System negative Werte für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. Das läßt den auf unseren bisherigen empirischen Erfahrungen beruhenden Schluß zu, daß bei zusätzlicher Anwesenheit von LO die S-Linie des ternären Systems S1/S2/LO konvex zur Seite S1/S2 im GIBBSschen Koordinatendreieck verlaufen muß, was auch die Phasengleichgewichtsmessungen flüssig/flüssig bestätigen (siehe²) und Abb. 13).

¹³) R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, 437 (Springer 1956).

System Phenol/Butylacetat/Wasser (S1/S2/LO)

Tab. 4 enthält schließlich die experimentell ermittelten und geglätteten Gleichgewichtswerte der bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung der Realgaskorrekturen. Vorläufig wurde davon Abstand genommen, die thermodynamische Konsistenz der Messungen zu überprüfen, zumal es nicht möglich ist, das System S1/S2/LO mit den in ¹⁴⁾ dargelegten Methoden mathematisch zu interpretieren, da die entsprechenden Voraussetzungen hier nicht erfüllt sind. Wir hoffen, dies später auf andere Weise nachholen zu können.

Von besonderem Interesse ist das Gleichgewichtsverhalten des Systems im heterogenen Gebiet. Die diesem Gebiet entsprechende Dampflinie, von uns als H-Linie bezeichnet, verbindet den heterozeotropen Punkt des Systems S1/LO mit dem heteroazeotropen Punkt des Systems S2/LO. Ihren Verlauf kann man in einem ebenen rechtwinkligen Diagramm zum Ausdruck bringen, wenn man Relativkoordinaten verwendet, die gemäß

$$\xi_{S1} \equiv \frac{x_{S1}}{\sum x_{S1}} \quad \text{bzw.} \quad g_{S1} \equiv \frac{g_{S1}}{\sum g_{S1}} \quad (i = 1; 2) \quad (8)$$

definiert werden, also auf LO-freie Basis bezogen sind. Das ermöglicht dann einen Vergleich mit der Gleichgewichtskurve des Systems S1/S2. Wie man an Hand der Abb. 11 erkennt, erfolgt eine Aufweitung der Kurve durch

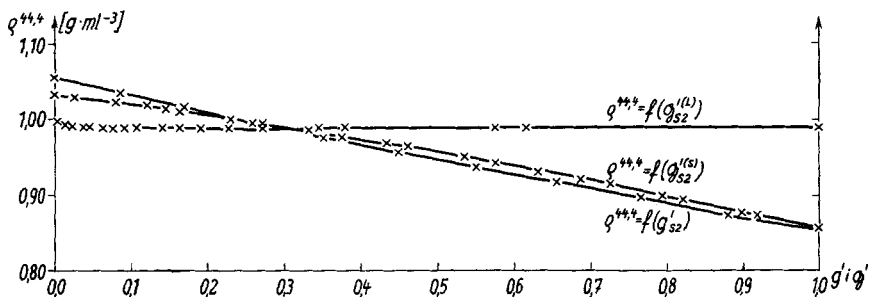


Abb. 8. Die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex längs der L- und S-Binodal-kurvenzweige (auf LO-freie Basis bezogen) sowie im binären System S1/S2

Zusatz von LO. Auch die Dampfdruckkurven der heterogenen Flüssigkeitsmischung haben, wie Abb. 12 zeigt, einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die des Systems S1/S2, nur liegen die Absolutwerte für die Drücke jetzt um rund 70 Torr höher. In Abb. 13 erfolgt schließlich eine Wiedergabe des Verlaufs der drei charakteristischen L-, S- und H-Linien im GIBBSSchen Dreieckskoordinatensystem nebst Verlauf des Isobarenfeldes. Letzteres wurde in den homogenen Gebieten durch experimentelle Ermittlung der

¹⁴⁾ H. SCHUBERTH, Z. phys. Chem. **222**, 87 (1963).

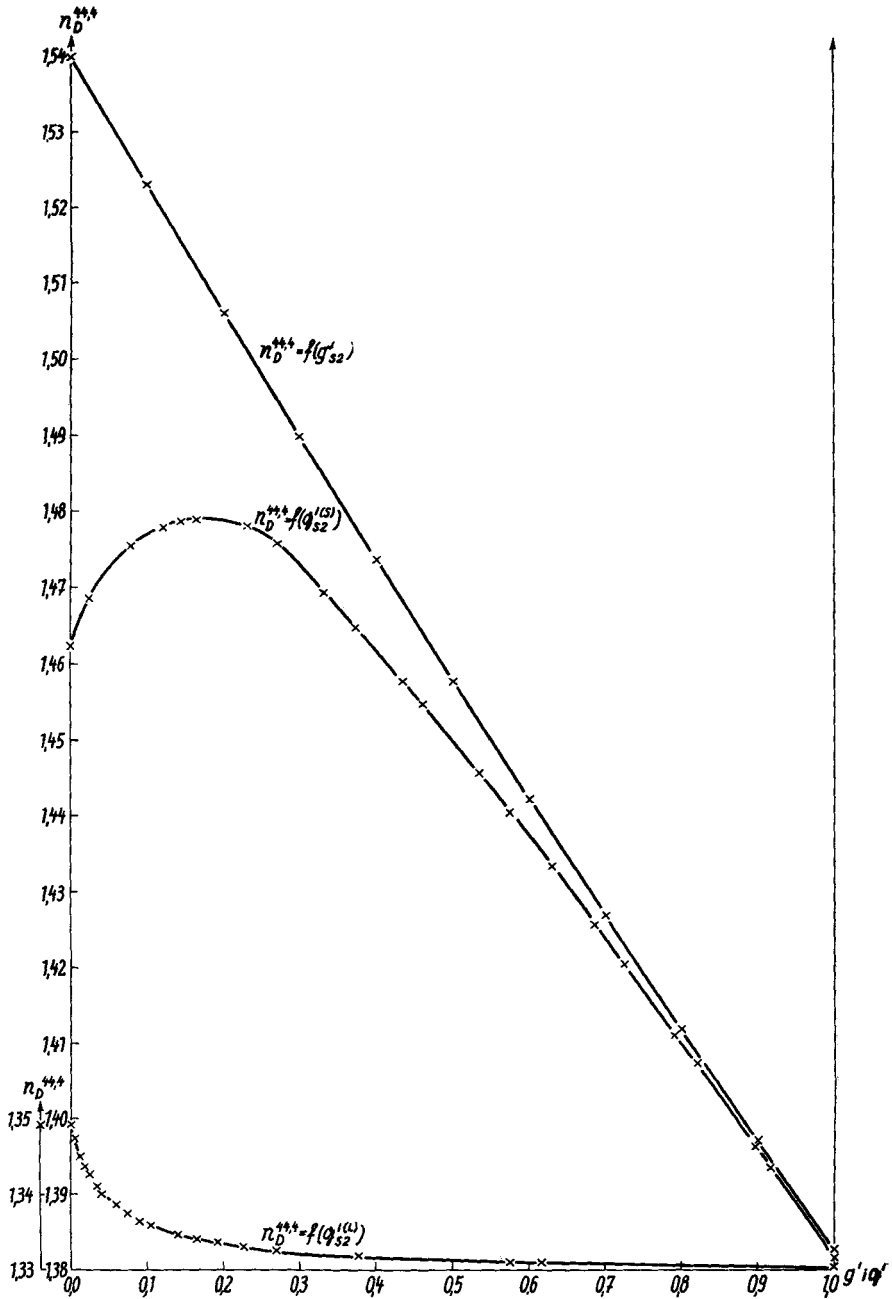


Abb. 9. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte längs der L- und S-Binodalkurven-
zweige (auf LO-freie Basis bezogen) sowie im binären System S1/S2

zu bestimmten Flüssigkeitskonzentrationen gehörenden Drücke und anschließende Glättung der Meßwerte bestimmt. Im heterogenen Gebiet fallen naturgemäß die Isobaren mit den entsprechenden Konnoden zusammen. Diese Darstellung erlaubt einen Gesamtüberblick über die wichtigsten Phasengleichgewichtseigenschaften des ternären Systems.

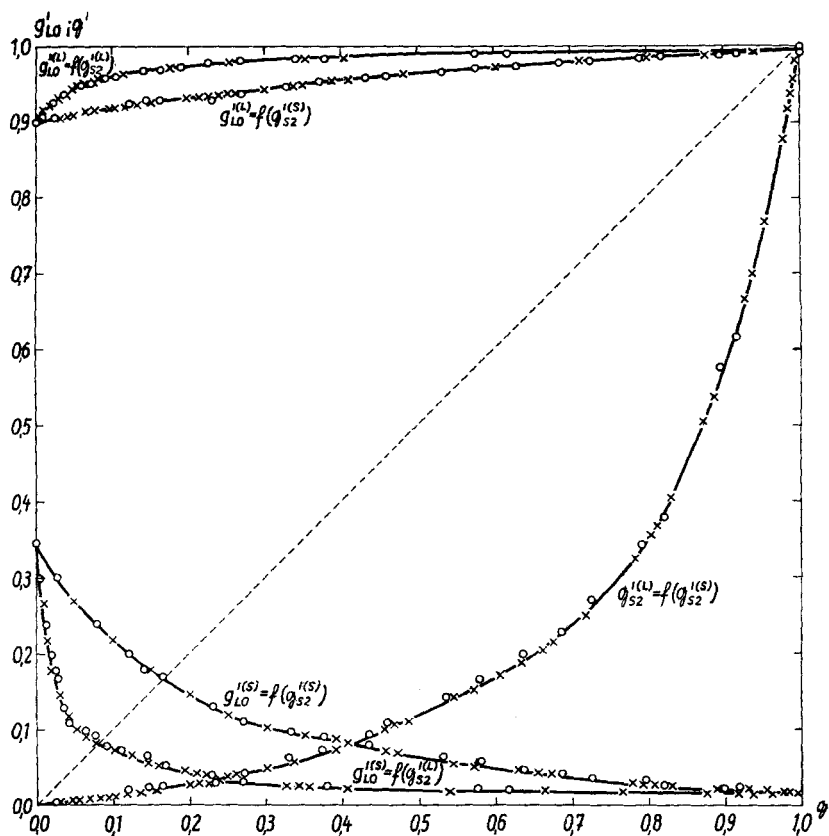


Abb. 10. Die Gleichgewichtskurven flüssig/flüssig bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$

Diskussion

Bemerkenswert erscheint insbesondere die Aufweitung der Gleichgewichtskurve $g''_{\text{S2,H}} = f(g'_{\text{S2,H}})$ gegenüber der Gleichgewichtskurve $g''_{\text{S2}} = f(g'_{\text{S2}})$ des Systems S1/S2 bei gleichzeitiger Erhöhung der Dampfdrücke oder — isobar gesehen — bei gleichzeitiger Erniedrigung der Siedetemperaturen. Das läßt den Schluß zu, daß zum mindesten theoretisch die Trennung von Butylacetat und Phenol in einer Rektifikationskolonne leichter und mit

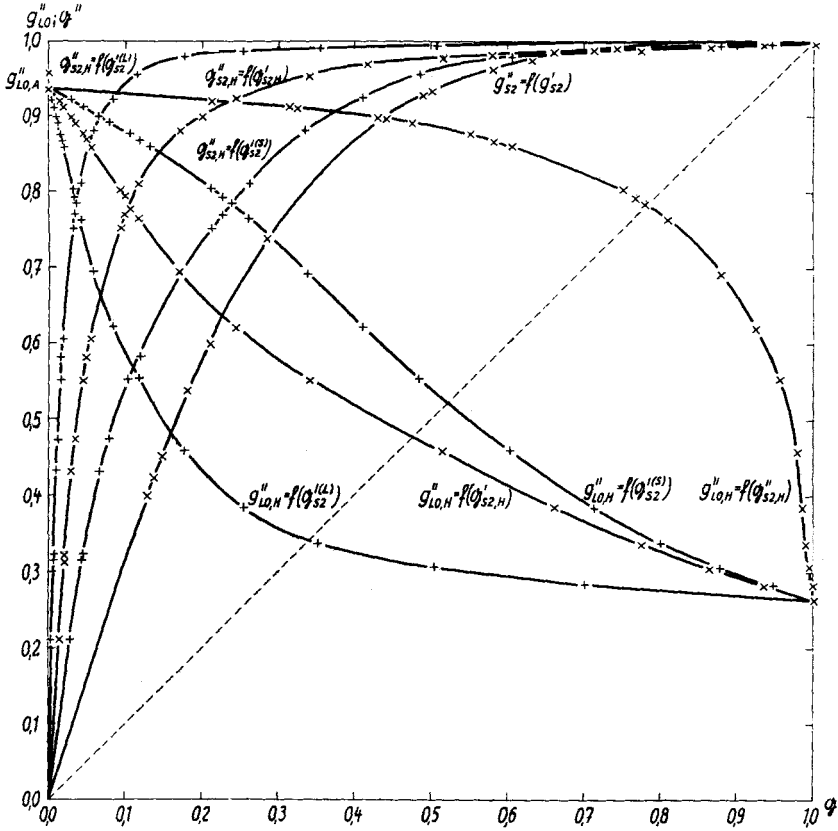


Abb. 11. Die Dampfdruckkurven bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$, bezogen auf die L-, H- und S-Linien

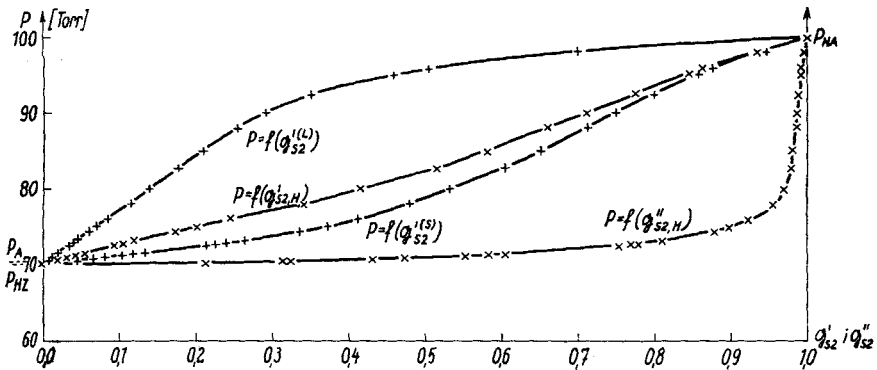


Abb. 12. Die Gleichgewichtskurven dampfförmig/flüssig bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$, bezogen auf die L-, H- und S-Linien sowie auf die Grundlinie S1/S2

geringerer Bodenzahl möglich sein muß, wenn Wasser zugegen ist, als im Falle der vorherigen Abtrennung des Wassers und nachfolgenden Rektifikation des binären Systems Phenol/Butylacetat. Selbstverständlich sind bei der Erörterung des Problems der industriellen Aufbereitung durch Rektifi-

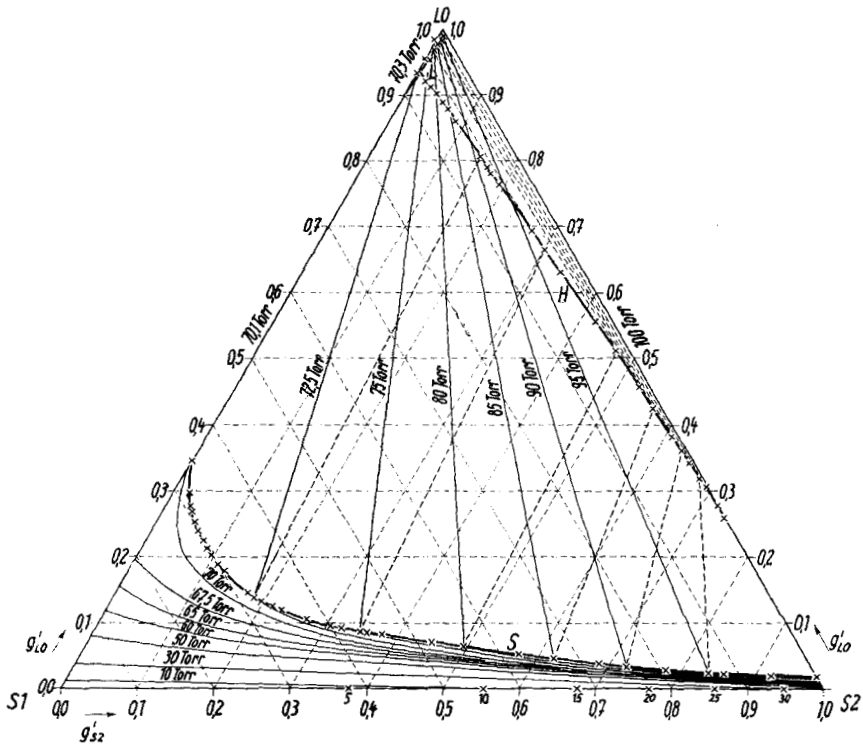


Abb. 13. Verlauf der L-, H- und S-Linien im GIBBSschen Konzentrationsdreieck und Iso-barenfeld bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ für das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9/\text{H}_2\text{O}$ (Konzentrationsangaben in Gewichtsbrüchen)

kation noch eine Reihe anderer Gesichtspunkte maßgebend, die gegen den genannten Vorteil abgewogen werden müssen.

Zum Schluß möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr.-Ing. W. BLAUHUT, Linz, früher VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. LEIBNITZ für die Möglichkeit, alle erforderlichen Messungen an seinem Institut durchführen zu können, sowie den Herren Prof. Dipl.-Ing. G. ADOLPHI, Institut f. Verfahrenstechnik der TH für Chemie Leuna-Merseburg, und Dr.-Ing.

E. KRELL, Institut f. physikal. Stofftrennung der DAW, für ihr ständiges Interesse an dieser Arbeit ihren besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1963.