

**Untersuchungen
über das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht
des Systems n-Hexan/Methylcyclopentan/Benzol
bei 60°C unter Verwendung
einer gaschromatographischen Analysenmethode**

VON WOLFGANG BEYER¹⁾, HORST SCHUBERTH UND EBERHARD LEIBNITZ

Mit 15 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen am genannten System bei einer Schnitttemperatur von 60,0°C mitgeteilt. Unter Anwendung der von SCHUBERTH in²⁾ dargelegten Vorausberechnung isothermer Phasengleichgewichtsdaten für spezielle ternäre Systeme vom Typ S1/S2/L0 auf das in Rede stehende System kann eine Überprüfung der Meßdaten auf thermodynamische Konsistenz vorgenommen werden. Wie sich zeigt, ist die Übereinstimmung von Messung und Vorausberechnung durchaus zufriedenstellend.

Diese Arbeit ging aus einem Forschungsauftrag hervor, den der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ an das hiesige Institut vergab. Sie hatte zum Ziel, das destillative Verhalten des Systems n-C₆H₁₄/C₅H₉CH₃/C₆H₆ auf Grund thermodynamischer Studien zu untersuchen und für entsprechende verfahrenstechnische Erwägungen eine geeignete Grundlage zu geben.

Substanzen

Zur Verwendung gelangten folgende Substanzen:

1. n-Hexan (nachfolgend mit S1 bezeichnet), das als technisches Produkt vom VEB Synthesewerk Schwarzheide bezogen und durch Rektifika-

¹⁾ Siehe auch W. BEYER, Diplomarbeit Math.-nat. Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1961. Die hier mitgeteilten experimentellen Werte der binären Systeme entsprechen einer nochmaligen Durchmessung derselben durch den genannten Autor unter Hinzuziehung verbesserter Meßverfahren.

²⁾ H. SCHUBERTH, Z. physik. Chem. **222**, 87 (1963).

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

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 68,7^\circ\text{C} & (\text{Literatur}^3): 68,74^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,3750 & (\text{Literatur}^3): 1,37486 \\ \rho^{20} &= 0,6593 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & (\text{Literatur}^3): 0,65937 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Dampfdruck bei 60°C: $P_{0\text{S1}} = 572,9$ Torr (Literatur⁴): 572,7 Torr)

IR-Spektrum und Gaschromatogramm ohne Besonderheiten.

2. **Methylcyclopentan** (nachfolgend mit S2 bezeichnet), das durch Isomerisation von C_6H_{12} mit AlCl_3 (beides vom VEB Feinchemie Apolda geliefert) auf dem Wege einer Reaktionsdestillation unter Verwendung einer 2 m hohen, mit 2 mm RASCHIG-Ringen beschickten Füllkörper-Rektifikationskolonne hergestellt und in einer nachfolgenden Füllkörperkolonne mit etwa 80 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 71,8^\circ\text{C} & (\text{Literatur}^5): 71,82^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4099 & (\text{Literatur}^5): 1,40983 \\ \rho^{20} &= 0,7487 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & (\text{Literatur}^5): 0,7487 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Dampfdruck bei 60°C: $P_{0\text{S2}} = 520,4$ Torr (Literatur⁴): 520,4 Torr)

IR-Spektrum und Gaschromatogramm ohne Besonderheiten.

3. **Benzol** (nachfolgend mit L0 bezeichnet), das als chemisch reines Produkt vom VEB Feinchemie Apolda bezogen, mit H_2SO_4 von Thiophen befreit, ausgewaschen, mittels KOH sowie Na entwässert und durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne mit etwa 40 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 80,1^\circ\text{C} & (\text{Literatur}^5): 80,094^\circ\text{C} \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,5010 & (\text{Literatur}^5): 1,5010 \\ \rho^{20} &= 0,8788 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & (\text{Literatur}^5): 0,8790 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Dampfdruck bei 60°C: $P_{0\text{L0}} = 391,5$ Torr (Literatur⁴): 391,5 Torr)

IR-Spektrum und Gaschromatogramm ohne Besonderheiten.

Versuchsausführung

Die Vermessung der Phasengleichgewichtsdaten erfolgte unter Verwendung einer von SCHUBERTH am gleichen Institut entwickelten Apparat, die nach dem dynamischen Prinzip arbeitet und deren Aufbau und Arbeitsweise in⁶) beschrieben ist.

Die für die Analytik verwendete Gaschromatographie-Apparatur (im folgenden abgekürzt GCA) war prinzipiell die gleiche, deren sich bereits KOZUB bei seinen Messungen⁷)

³) A. WEISSBERGER, Organic Solvents, New York 1955.

⁴) T. E. JORDAN, Vapor Pressure of Organic Compounds, New York/London, 1954.

⁵) J. TIMMERMANS, Physico-Chemical Constants, New York, 1950.

⁶) H. SCHUBERTH, Z. Chem. **1**, 312 (1961).

⁷) N. KOZUB, H. SCHUBERTH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. **17**, 282 (1962).

bedient hatte. Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitszelle (Durchflußzelle) in Verbindung mit einem 2 mV-Kompensographen (MAW Magdeburg); Zelle und Trennsäule waren in einem eigens hierfür umgebauten Ultra-Thermostaten nach HÖPPLER (mit Ölumlauf) untergebracht, der mit einer Konstanz von $\pm 0,05^\circ\text{C}$ temperiert werden konnte (Temperaturregulierung durch BECKMANN-Kontaktthermometer). Nach einer Anzahl von Vorversuchen wurden die günstigsten Trenneigenschaften für die nachfolgend beschriebene Trennsäule (Kupferrohr) gefunden:

Säulenlänge:	400 cm
Säulendurchmesser:	0,4 cm
Trägermaterial:	Sterchamol mit Korngröße 0,02...0,04 cm
Stationäre Phase:	94% Hochvakuumfett R der Firma Leybold, 6% $\beta\beta'$ -Oxydipropionitril
Mobile Phase:	Wasserstoff.

Bei Verwendung einer derartigen Säule hatte die GCA folgende Betriebsdaten:

Druck am Säuleneingang:	0,75 kp · cm ⁻²
Schleppgasmenge:	60 cm ³ · min ⁻¹
Arbeitstemperatur:	70 °C
Zellenheizstrom:	je nach System 230 bis 270 mA
Zellenempfindlichkeit:	1:30
Papiergeschwindigkeit:	20 cm · h ⁻¹
Probenmenge:	etwa 0,004 cm ³
Analysendauer:	< 10 min.

Die Proben wurden mit einem Mikrodipper nach TENNEY und HARRIS⁸⁾ eingebracht.

Von besonderer Wichtigkeit war das Problem der quantitativen Auswertung der gewonnenen Gaschromatogramme. Es wurde in gleicher Weise wie bei KOZUB⁷⁾ 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 dazu gehörigen Retentionszeiten τ_{Rk} sowie Berghöhen h_k gemessen wurden. Nach CREMER und HAUPT⁹⁾ setzt man das Produkt aus diesen beiden Größen für eine einzelne Komponente k in das Verhältnis zur Summe der Produkte über alle Komponenten:

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

Dann liefern die Funktionen

$$p_k = f(x'_{L0}) \text{ für } x'_{Si} = \text{const} \quad (i = 1, 2)$$

zwei Kurvenscharen, mit deren Hilfe die quantitative Auswertung der Chromatogramme vorgenommen werden kann. Auf Grund der unveränderten Arbeitsbedingungen betragen die Retentionszeiten für

n-Hexan:	$\tau_{R S1} = 4,95 \text{ min}$
Methylcyclopentan:	$\tau_{R S2} = 6,75 \text{ min}$
Benzol:	$\tau_{R L0} = 9,15 \text{ min.}$

⁸⁾ H. M. TENNEY u. I. R. HARRIS, *Analyt. Chem.* **29**, 317 (1957).

⁹⁾ E. CREMER u. R. HAUPT, *Angew. Chem.* **70**, 310 (1958).

Zusätzlich zu den gaschromatographischen Konzentrationsbestimmungen wurden noch refraktometrische Messungen vorgenommen; sie dienten jedoch nur zu Kontrollzwecken. Abb. 1 gibt den Verlauf einer Anzahl Isorefrakten für 20 °C im System S1/S2/L0 wieder.

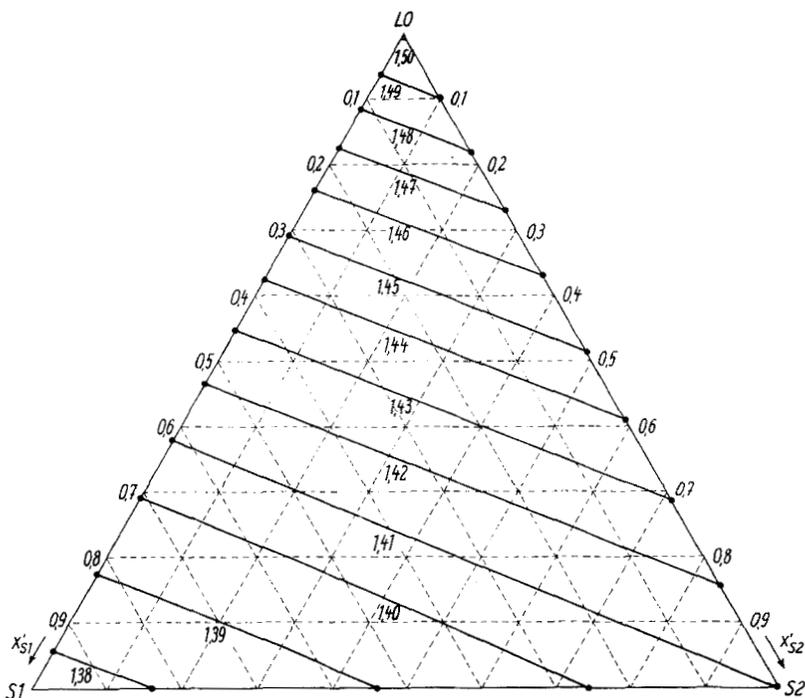


Abb. 1. Verlauf der Isorefrakten im ternären System n-C₆H₁₄/C₅H₉CH₃/C₆H₆ für 20 °C

Die Systeme n-Hexan/Benzol (S1/L0) und Methylcyclopentan/Benzol (S2/L0)

In den Tab. 1 und 2 sind in den ersten Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei t = 60,0 °C durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung der Realgaskorrekturen festgehalten. Man erkennt die Existenz jeweils eines Azeotrops, dessen Lage auf Grund mehrfacher Messungen zu

$$\bar{P}_{A(S1)} = 575,0 \pm 0,5 \text{ Torr} \quad \text{und} \quad x''_{S1,0A} = 0,924 \pm 0,005$$

bzw.

$$\bar{P}_{A(S2)} = 524,5 \pm 0,5 \text{ Torr} \quad \text{und} \quad \bar{x}''_{S2,0A} = 0,861 \pm 0,005$$

bestimmt wurde. Besteht nun Veranlassung zu der Annahme, daß sich die Systeme Si/L0 (i = 1, 2) in guter Näherung durch einen einfachen MARGULESSchen Ansatz

$$\ln f_{S1} = [A_{S1} + B_{S1}(4 x'_{S1} - 1)] (1 - x'_{S1})^2 \tag{2a}$$

$$\ln f_{L0} = [A_{S1} + B_{S1}(4 x'_{S1} - 3)] x_{S1}'' \tag{2b}$$

für die durch

$$f_k \equiv \frac{x_k'' \cdot P}{x_k' \cdot P_{0k}} \quad (k = S1; S2; L0) \quad (3)$$

definierten Aktivitätskoeffizienten theoretisch interpretieren lassen, so sollte es möglich sein, lediglich bei Kenntnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten sowie der Lage der Azeotrope (falls diese nicht zu seitlich liegen) das Gleichgewichtsverhalten dieser Systeme für $T = \text{const}$ genähert vorzuberechnen zu können. Dann muß nämlich gemäß Gl. (2) und (3)

$${}^{(10)}A_{S1} = \frac{(4 x_{S1,0A}'' - 1)(1 - x_{S1,0A}'')^2 \lg \frac{P_{A(S1)}}{P_{0L0}} - (4 x_{S1,0A}'' - 3) x_{S1,0A}''^2 \lg \frac{P_{A(S1)}}{P_{0S1}}}{2(1 - x_{S1,0A}'')^2 x_{S1,0A}''^2} \quad (4a)$$

$${}^{(10)}B_{S1} = \frac{x_{S1,0A}''^2 \lg \frac{P_{A(S1)}}{P_{0S1}} - (1 - x_{S1,0A}'')^2 \lg \frac{P_{A(S1)}}{P_{0L0}}}{2(1 - x_{S1,0A}'')^2 x_{S1,0A}''^2} \quad (4b)$$

gelten, da ein azeotroper Punkt bekanntlich durch die Gleichheit von Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung ausgezeichnet ist. Berücksichtigt man die Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der azeotropen Daten, so findet man für die MARGULES-Konstanten

$${}^{(10)}A_{S1} = + 0,201 \quad \text{und} \quad {}^{(10)}B_{S1} = - 0,006,$$

$${}^{(10)}A_{S2} = + 0,170 \quad \text{und} \quad {}^{(10)}B_{S2} = + 0,003,$$

Tabelle 1

Phasengleichgewichtsdaten für das System S1/L0 bei 60°C und Vergleich mit theoretisch errechneten Werten unter Verwendung eines MARGULESschen Ansatzes mit ${}^{(10)}A_{S1} = + 0,201$ und ${}^{(10)}B_{S1} = - 0,006$

x_{S1}'	\bar{x}_{S1}''	\bar{P}	$\lg \bar{f}_{S1}$	$\lg \bar{f}_{L0}$	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{L0}$	x_{S1}''	P
0,000	0,000	391,7	?	0,00000	0,20700	0,00000	0,000	391,7
0,100	0,226	445,4	0,24477	-0,00971	0,16573	0,00217	0,192	438,2
0,200	0,349	480,0	0,16495	-0,00121	0,12941	0,00857	0,326	474,1
0,300	0,447	507,5	0,12054	0,01013	0,09790	0,01906	0,429	501,9
0,400	0,527	527,7	0,08408	0,02612	0,07106	0,03350	0,515	523,8
0,500	0,601	543,3	0,05686	0,04411	0,04875	0,05175	0,592	541,3
0,600	0,677	556,3	0,03969	0,05948	0,03082	0,07366	0,665	554,5
0,700	0,750	564,8	0,02378	0,07976	0,01712	0,09908	0,738	564,8
0,800	0,818	570,9	0,00812	0,12261	0,00751	0,12787	0,816	571,3
0,900	0,905	574,6	0,00368	0,14414	0,00185	0,15989	0,901	574,3
0,919	0,924	575,0	0,00393	0,13903	0,00121	0,16638	0,919	574,5
1,000	1,000	572,9	0,00000	?	0,00000	0,19500	1,000	572,9

Tabelle 2

Phasengleichgewichtsdaten für das System S2/L0 bei 60°C und Vergleich mit theoretisch errechneten Werten unter Verwendung eines MARGULESSchen Ansatzes mit $^{(10)}A_{S_2} = + 0,170$ und $^{(10)}B_{S_2} = + 0,003$

x'_{S_2}	\bar{x}''_{S_2}	\bar{P}	$\lg \bar{f}_{S_2}$	$\lg \bar{f}_{L_0}$	$\lg f_{S_2}$	$\lg f_{L_0}$	x''_{S_2}	P
0,000	0,000	391,7	?	0,00000	0,16700	0,00000	0,000	391,7
0,100	0,187	428,7	0,18766	-0,00494	0,13624	0,00162	0,168	425,1
0,200	0,313	445,4	0,12694	-0,01033	0,10842	0,00654	0,296	451,6
0,300	0,412	475,5	0,09861	0,00847	0,08359	0,01481	0,400	473,0
0,400	0,507	491,4	0,07805	0,01318	0,06185	0,02653	0,490	489,8
0,500	0,582	507,2	0,05481	0,03443	0,04325	0,04175	0,571	502,9
0,600	0,655	512,3	0,03129	0,05231	0,02787	0,06055	0,649	513,0
0,700	0,733	518,6	0,01849	0,07129	0,01579	0,08301	0,727	519,9
0,800	0,812	523,3	0,00890	0,09892	0,00706	0,10918	0,808	523,6
0,861	0,861	524,5	0,00342	0,12678	0,00342	0,12677	0,861	524,5
0,900	0,895	524,0	0,00056	0,14756	0,00178	0,13916	0,897	524,2
1,000	1,000	520,4	0,00000	?	0,00000	0,17300	1,000	520,4

Tabelle 3

Phasengleichgewichtsdaten für das System S1/S2 bei 60°C und Vergleich mit theoretisch errechneten Werten unter Verwendung eines PORTERSchen Ansatzes mit $^{(10)}A = + 0,010$

x'_{S_1}	\bar{x}''_{S_1}	\bar{P}	$\lg \bar{f}_{S_1}$	$\lg \bar{f}_{S_2}$	$\lg f_{S_1}$	$\lg f_{S_2}$	x''_{S_1}	P
0,000	0,000	520,4	?	0,00000	0,01000	0,00000	0,000	520,4
0,100	0,112	526,7	0,01271	-0,00061	0,00810	0,00010	0,111	526,8
0,200	0,219	532,4	0,00758	-0,00052	0,00640	0,00040	0,218	533,0
0,300	0,324	538,0	0,00613	-0,00070	0,00490	0,00090	0,323	538,9
0,400	0,424	543,5	0,00243	0,00113	0,00360	0,00160	0,424	544,5
0,500	0,524	548,8	0,00169	0,00173	0,00250	0,00250	0,524	549,8
0,600	0,621	554,0	0,00034	0,00376	0,00160	0,00360	0,622	554,9
0,700	0,716	559,0	-0,00087	0,00728	0,00090	0,00490	0,718	559,8
0,800	0,812	563,8	-0,00048	0,00792	0,00040	0,00640	0,813	564,4
0,900	0,906	568,4	-0,00052	0,01144	0,00010	0,00810	0,907	568,7
1,000	1,000	572,9	0,00000	?	0,00000	0,01000	1,000	572,9

mit deren Hilfe man gemäß Gl. (2) noch am günstigsten die experimentellen Meßwerte approximieren kann. Dabei liegen den azeotropen Punkten die Werte

$$P_{A(S_1)} = 574,5 \text{ Torr}; x''_{S_1, 0A} = 0,919$$

$$P_{A(S_2)} = 524,5 \text{ Torr}; x''_{S_2, 0A} = 0,861$$

und den Dampfdrücken der reinen Komponenten die Werte

$$P_{0S_1} = 572,9 \text{ Torr}; P_{0L_0} = 391,7 \text{ Torr}; P_{0S_2} = 520,4 \text{ Torr}$$

zugrunde. In den weiteren Spalten der Tab. 1 und 2 sind die auf diese Weise voraberechneten Gleichgewichtswerte aufgeführt; ihr Vergleich mit den experimentellen Werten erlaubt eine Aussage über die Güte der so erzielten Annäherung. Wie man erkennt, hält die Annahme der Beschreibung des Systems mittels eines einfachen MARGULESSchen Ansatzes einer strengen Prüfung zwar nicht stand, doch scheint uns für die weiteren Betrachtungen die hiermit erzielte Näherung ausreichend zu sein. In graphischer Darstellung ergeben sich die in Abb. 2 bis 6 wiedergegebenen Kurven.

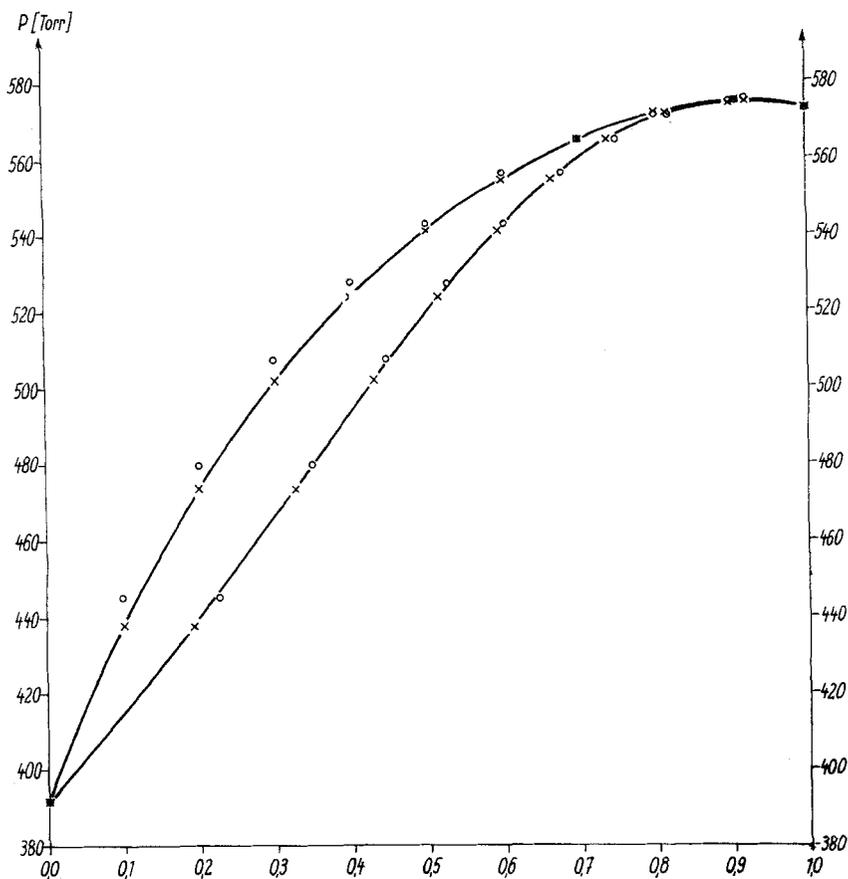


Abb. 2. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_6\text{H}_6$ für 60°C ; experimentell ermittelte (o) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierete (x) Dampfdruckkurve (Siede- und Kondensationskurve)

Das System n-Hexan/Methylcyclopentan (S1/S2)

Tab. 3 enthält wieder in den ersten Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 60,0^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter

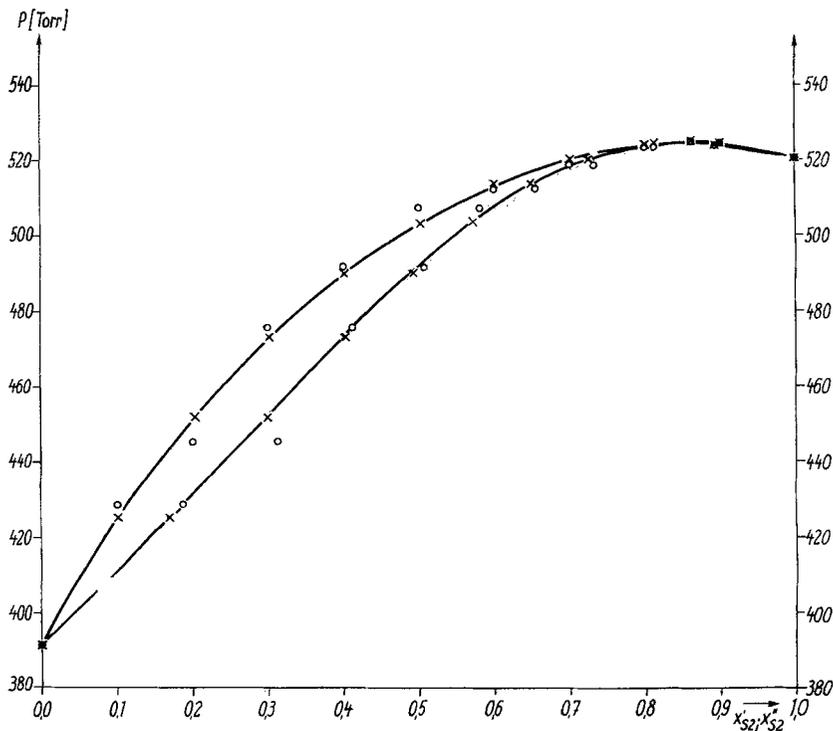


Abb. 3. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $C_5H_9CH_3/C_6H_6$ für $60^\circ C$; experimentell ermittelte (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierete (×) Dampfdruckkurve (Siede- und Kondensationskurve)

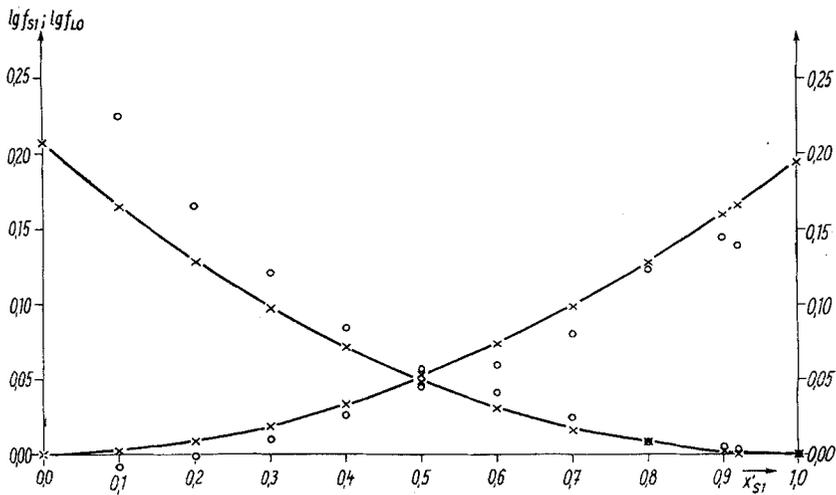


Abb. 4. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $n-C_6H_{14}/C_6H_6$ für $60^\circ C$; experimentell ermittelte (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (×) Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten

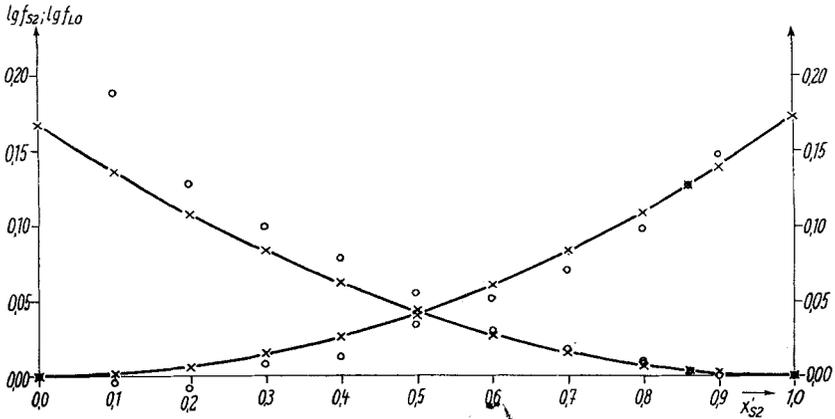


Abb. 5. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $C_5H_9CH_3/C_6H_6$ für $60^\circ C$; experimentell ermittelter (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (\times) Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten

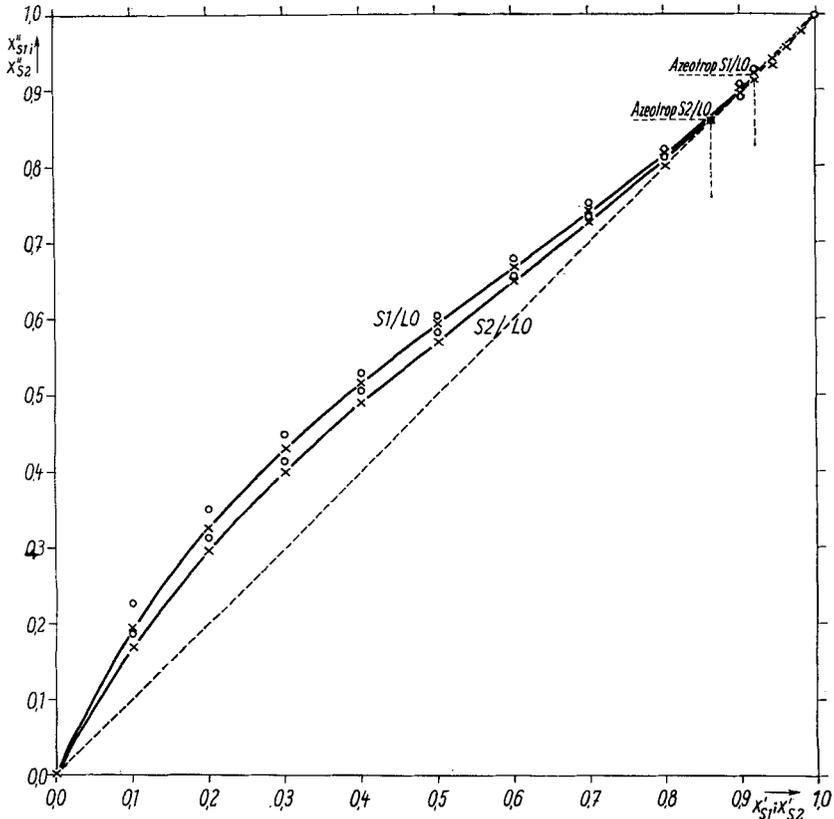


Abb. 6. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte der binären Systeme $n-C_6H_{14}/C_6H_6$ und $C_5H_9CH_3/C_6H_6$ für $60^\circ C$; experimentell ermittelte (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierete (\times) Gleichgewichtskurven

Vernachlässigung der Realgaskorrekturen. Man erkennt geringe Abweichungen vom pseudoidealen Verhalten ($f_{S1} \equiv 1$). Es besteht Veranlassung zu der Annahme, daß sich das System S1/S2 in guter Näherung durch einen PORTERSchen Ansatz

$$\ln f_{S1} = A(1 - x'_{S1})^2; \quad \ln f_{S2} = A x'^2_{S1} \quad (5)$$

für die durch (3) definierten Aktivitätskoeffizienten theoretisch interpretieren läßt. Berücksichtigt man die Meßgenauigkeit, so findet man für die PORTER-Konstante

$$^{(10)}A = + 0,010,$$

mit deren Hilfe man gemäß Gl. (5) noch am günstigsten die experimentellen Meßwerte approximieren kann. In den weiteren Spalten der Tab. 3 sind die auf diese Weise vorausgerechneten Gleichgewichtswerte aufgeführt; ihr Vergleich mit den experimentellen Werten erlaubt eine Aussage über die Güte der so erzielten Annäherung. Die Annahme der Beschreibung des Sy-

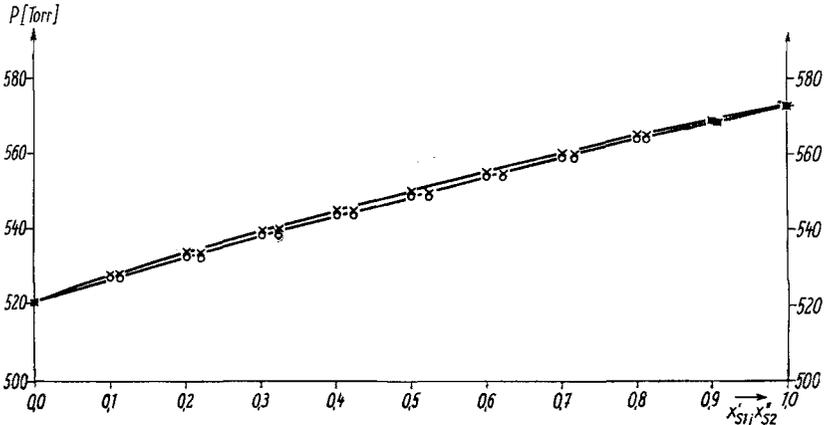


Abb. 7. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$ für 60°C ; experimentell ermittelte (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (\times) Dampfdruckkurve (Siede- und Kondensationskurve)

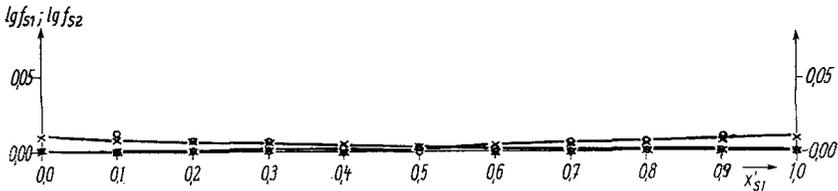


Abb. 8. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$ für 60°C ; experimentell ermittelter (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (\times) Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten

stems mittels eines PORTERSchen Ansatzes steht in Übereinstimmung mit entsprechenden isobaren Messungen (760 Torr), die kürzlich HAMPEL¹⁰⁾ ausgeführt hat. In graphischer Darstellung ergeben sich die in Abb. 7 bis 9 wiedergegebenen Kurven.

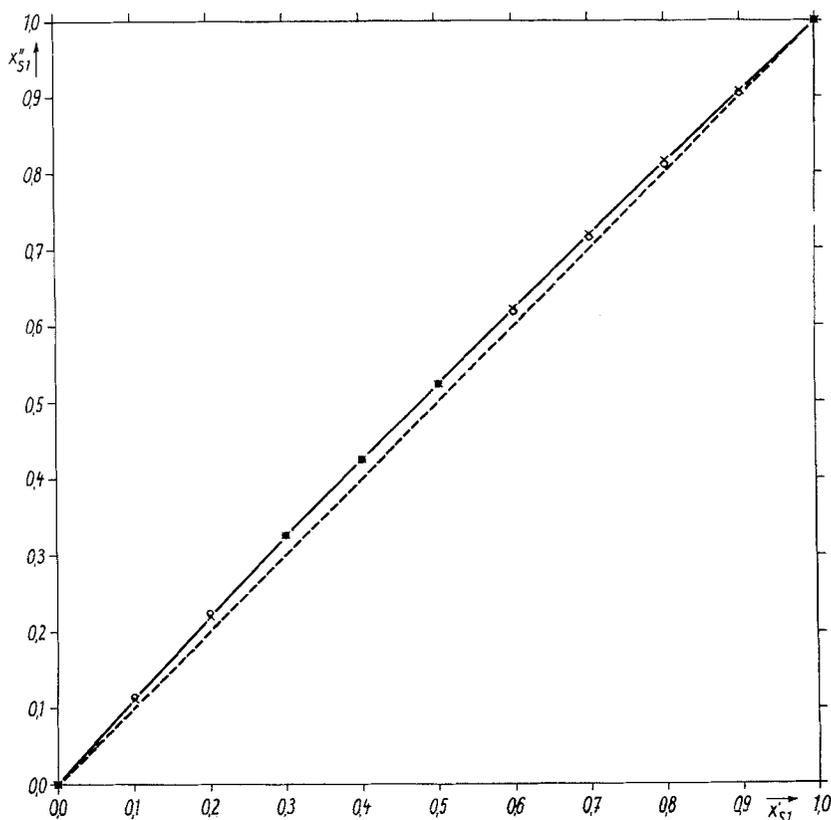


Abb. 9. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des binären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$ für 60°C ; experimentell ermittelte (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierete (\times) Gleichgewichtskurve

Das System n-Hexan/Methylcyclopentan/Benzol (S1/S2/L0)

Tab. 4 enthält in den linken Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte (wieder durch den Überstrich gekennzeichnet) der bei $t = 60,0^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen unter Vernachlässigung der Realgaskorrekturen. Da für das vorliegende System die Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der von SCHUBERTH in²⁾ dargelegten Beziehungen für die

¹⁰⁾ P. HAMPEL, Diplomarbeit Fakultät f. Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, 1963.

Tabelle 4
Phasengleichgewichtsdaten für das System $\text{Si}/\text{Si}_2/\text{L}_0$ bei 60°C und Vergleich mit theoretisch errechneten Werten gemäß 10)

x'_{Si}	x'_{Si_2}	\bar{x}'_{Si}	\bar{x}'_{Si_2}	\bar{P}	$\lg f_{\text{Si}}$	$\lg f_{\text{Si}_2}$	$\lg f_{\text{L}_0}$	$\lg f_{\text{Si}}$	$\lg f_{\text{Si}_2}$	$\lg f_{\text{L}_0}$	x''_{Si}	x''_{Si_2}	P
0,092	0,868	0,101	0,857	527,0	0,00428	-0,00006	0,15005	0,00899	0,00032	0,16027	0,102	0,855	528,5
0,081	0,787	0,092	0,781	527,0	0,01904	0,00217	0,11210	0,01325	0,00298	0,13039	0,090	0,778	530,0
0,075	0,722	0,087	0,721	526,0	0,02735	0,00406	0,10380	0,01702	0,00552	0,10786	0,085	0,722	527,2
0,069	0,673	0,082	0,678	523,5	0,03579	0,00578	0,09454	0,02430	0,01138	0,09469	0,078	0,683	526,0
0,064	0,609	0,077	0,627	521,0	0,03906	0,01318	0,08063	0,03284	0,01827	0,07764	0,076	0,632	523,3
0,057	0,556	0,070	0,591	516,5	0,04423	0,02325	0,06258	0,04177	0,02558	0,06420	0,069	0,594	518,9
0,053	0,511	0,066	0,552	511,5	0,04602	0,02604	0,05847	0,05001	0,02422	0,05422	0,066	0,557	514,1
0,044	0,434	0,059	0,491	502,0	0,07004	0,03794	0,04328	0,06666	0,04638	0,03876	0,058	0,498	504,3
0,030	0,355	0,049	0,425	490,0	0,14520	0,05200	0,02934	0,08787	0,06429	0,02495	0,043	0,436	490,4
0,020	0,261	0,033	0,340	472,0	0,13335	0,07243	0,02152	0,11507	0,08753	0,01319	0,032	0,352	471,4
0,017	0,171	0,029	0,248	451,0	0,12805	0,09931	0,01081	0,14230	0,11103	0,00591	0,030	0,255	450,8
0,196	0,766	0,211	0,749	533,0	0,00065	0,00065	0,15606	0,00710	0,00054	0,16258	0,213	0,746	534,9
0,184	0,742	0,200	0,725	533,5	0,00527	0,00074	0,14000	0,00842	0,00112	0,15042	0,201	0,723	535,6
0,169	0,707	0,188	0,691	533,0	0,01490	0,00043	0,12313	0,01105	0,00267	0,13434	0,185	0,691	535,7
0,155	0,645	0,175	0,639	531,5	0,02011	0,00509	0,10103	0,01673	0,00471	0,11181	0,173	0,638	534,5
0,136	0,574	0,157	0,583	527,5	0,02649	0,01263	0,08185	0,02634	0,01407	0,08781	0,156	0,582	530,4
0,127	0,518	0,152	0,535	523,5	0,03886	0,01662	0,07129	0,03506	0,02107	0,07239	0,150	0,538	526,1
0,113	0,456	0,137	0,486	517,0	0,03906	0,02882	0,06240	0,04733	0,03108	0,05623	0,139	0,491	519,3
0,100	0,399	0,126	0,440	511,0	0,05073	0,03455	0,05312	0,06054	0,04201	0,04318	0,129	0,447	511,3
0,084	0,339	0,114	0,390	500,5	0,07394	0,04392	0,04076	0,07701	0,05577	0,03095	0,115	0,401	500,8
0,067	0,276	0,099	0,338	487,0	0,09903	0,05922	0,02751	0,09665	0,07234	0,02029	0,098	0,348	487,3
0,049	0,200	0,079	0,274	468,5	0,12008	0,09110	0,01301	0,12365	0,09447	0,01067	0,080	0,276	468,1
0,030	0,136	0,052	0,203	450,0	0,13402	0,11083	0,01123	0,14843	0,11650	0,00471	0,054	0,207	447,0
0,290	0,669	0,310	0,647	539,0	0,00247	0,00074	0,15933	0,00570	0,00098	0,16324	0,311	0,645	540,7
0,275	0,641	0,297	0,619	539,5	0,00732	0,00047	0,13903	0,00730	0,00166	0,14885	0,296	0,618	541,4
0,260	0,615	0,283	0,597	539,0	0,01034	0,00234	0,12090	0,00949	0,00291	0,13573	0,281	0,595	541,4

Tabelle 4 (Fortsetzung)

x_{S1}	x_{S2}	\bar{x}_{S1}	\bar{x}_{S2}	\bar{P}	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{S2}$	$\lg f_{L0}$	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{S2}$	$\lg f_{L0}$	x'_{S1}	x'_{S2}	P
0,237	0,572	0,263	0,559	537,5	0,01749	0,00406	0,10680	0,01436	0,00615	0,11591	0,260	0,559	539,9
0,218	0,525	0,247	0,524	535,0	0,02453	0,01119	0,08533	0,02082	0,01090	0,09772	0,244	0,521	537,2
0,200	0,471	0,233	0,478	531,0	0,03334	0,01515	0,07584	0,02967	0,01778	0,07971	0,230	0,479	532,9
0,180	0,423	0,213	0,437	524,5	0,03477	0,01528	0,07207	0,04076	0,02591	0,06435	0,215	0,443	527,3
0,152	0,366	0,191	0,395	515,5	0,05335	0,02902	0,05323	0,05525	0,03832	0,04741	0,191	0,402	517,5
0,124	0,308	0,168	0,346	503,5	0,07580	0,03619	0,04131	0,07392	0,05377	0,03326	0,167	0,359	505,8
0,103	0,241	0,147	0,294	490,5	0,08704	0,06062	0,09304	0,09490	0,07134	0,02091	0,150	0,301	490,8
0,068	0,167	0,108	0,225	468,0	0,11317	0,08336	0,01774	0,12529	0,09685	0,00929	0,111	0,233	466,7
0,036	0,096	0,067	0,151	439,5	0,15467	0,12333	0,00471	0,12533	0,12533	0,00305	0,068	0,152	438,8
0,339	0,570	0,410	0,548	545,0	0,00117	0,00290	0,15390	0,00434	0,00160	0,16519	0,412	0,545	546,3
0,347	0,526	0,372	0,507	543,0	0,00693	0,00247	0,12083	0,00822	0,00335	0,13692	0,371	0,505	546,6
0,322	0,481	0,349	0,468	543,0	0,01170	0,00655	0,10982	0,01330	0,00668	0,11600	0,349	0,466	545,2
0,288	0,435	0,326	0,427	539,0	0,02731	0,00719	0,08884	0,02150	0,01256	0,09410	0,320	0,431	541,1
0,258	0,386	0,298	0,388	533,0	0,03125	0,01263	0,07925	0,03193	0,02053	0,07477	0,297	0,393	535,3
0,225	0,342	0,267	0,353	525,0	0,03643	0,01758	0,07052	0,04447	0,03040	0,05797	0,271	0,362	527,5
0,186	0,279	0,238	0,307	513,0	0,05907	0,03531	0,04631	0,06448	0,04663	0,03907	0,240	0,314	514,5
0,149	0,223	0,203	0,261	495,0	0,07342	0,04922	0,03547	0,08626	0,06461	0,02504	0,209	0,270	499,4
0,104	0,159	0,161	0,206	479,0	0,11203	0,07646	0,02131	0,11612	0,08958	0,01252	0,163	0,213	476,6
0,057	0,090	0,102	0,140	448,5	0,14641	0,12730	0,00754	0,15295	0,12075	0,00391	0,104	0,139	445,4
0,489	0,473	0,511	0,448	550,5	0,00177	0,00083	0,18082	0,00310	0,00240	0,16836	0,511	0,449	551,6
0,468	0,455	0,488	0,434	551,0	0,00126	0,00428	0,15381	0,00439	0,00272	0,15517	0,490	0,431	552,2
0,438	0,434	0,465	0,416	550,5	0,00864	0,00604	0,11614	0,00696	0,00389	0,13864	0,462	0,413	551,9
0,404	0,406	0,435	0,386	548,0	0,01280	0,00082	0,11992	0,01142	0,00627	0,11981	0,432	0,390	550,0
0,372	0,361	0,409	0,352	544,5	0,01912	0,00869	0,09496	0,01882	0,01177	0,09851	0,407	0,353	546,8
0,329	0,323	0,373	0,322	538,5	0,02764	0,01351	0,08095	0,02922	0,01944	0,07811	0,373	0,325	540,6
0,279	0,280	0,332	0,290	530,0	0,04175	0,02317	0,06438	0,04434	0,03113	0,05753	0,334	0,295	530,8
0,193	0,193	0,261	0,222	506,5	0,07755	0,04903	0,03695	0,08133	0,06103	0,02759	0,264	0,229	505,2
0,234	0,238	0,292	0,258	519,5	0,05366	0,03431	0,05323	0,06152	0,04485	0,04110	0,298	0,265	519,2

Tabelle 4 (Fortsetzung)

x'_{S1}	x'_{S2}	\bar{x}''_{S1}	\bar{x}''_{S2}	\bar{P}	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{S2}$	$\lg f_{L0}$	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{S2}$	$\lg f_{L0}$	x''_{S1}	x''_{S2}	P
0,129	0,133	0,198	0,174	481,0	0,11015	0,08250	0,01912	0,11525	0,08917	0,01274	0,186	0,164	479,1
0,050	0,049	0,098	0,082	486,0	0,17365	0,14678	-0,02966	0,16936	0,13407	0,00174	0,098	0,080	481,4
0,595	0,374	0,612	0,355	556,0	-0,00077	0,00608	0,17926	0,00196	0,00347	0,17319	0,615	0,352	556,7
0,554	0,365	0,571	0,347	555,5	-0,00027	0,00638	0,15706	0,00358	0,00357	0,15595	0,575	0,344	557,0
0,516	0,344	0,542	0,326	554,5	0,00719	0,00423	0,12538	0,00662	0,00491	0,13693	0,539	0,325	556,4
0,482	0,314	0,514	0,300	553,0	0,01255	0,00660	0,10965	0,01133	0,00777	0,11781	0,511	0,300	554,6
0,425	0,280	0,470	0,268	548,0	0,02441	0,00342	0,09433	0,02085	0,01424	0,09281	0,465	0,274	549,2
0,368	0,237	0,417	0,240	538,5	0,02739	0,02032	0,07693	0,03492	0,02473	0,06878	0,423	0,242	540,3
0,314	0,199	0,375	0,212	528,0	0,04167	0,03379	0,05809	0,05137	0,03753	0,04973	0,383	0,213	529,3
0,231	0,149	0,310	0,171	508,5	0,07598	0,04976	0,03611	0,08130	0,06156	0,02745	0,314	0,176	507,6
0,173	0,119	0,261	0,147	490,5	0,11113	0,06606	0,01999	0,10523	0,08118	0,01622	0,258	0,153	488,8
0,115	0,076	0,193	0,111	468,5	0,13748	0,11890	0,01242	0,13629	0,10710	0,00699	0,195	0,109	462,8
0,047	0,277	0,664	0,259	560,0	0,00139	0,00269	0,13325	0,00257	0,00449	0,15992	0,664	0,259	561,6
0,596	0,253	0,622	0,236	558,5	0,00749	0,00047	0,12740	0,00633	0,00603	0,13577	0,618	0,238	560,8
0,518	0,226	0,556	0,213	554,5	0,01658	0,00182	0,10633	0,01529	0,01140	0,10492	0,553	0,217	555,8
0,444	0,189	0,491	0,185	545,5	0,02243	0,01115	0,08973	0,02937	0,02142	0,07665	0,498	0,189	547,0
0,384	0,162	0,446	0,167	535,5	0,03567	0,02564	0,06648	0,04379	0,03231	0,05737	0,435	0,169	537,1
0,292	0,127	0,372	0,140	519,0	0,06225	0,04116	0,04646	0,07076	0,05355	0,03424	0,380	0,144	517,9
0,211	0,091	0,305	0,110	495,0	0,09956	0,06062	0,02498	0,10103	0,07810	0,01782	0,309	0,115	494,1
0,146	0,058	0,234	0,081	470,5	0,11936	0,10130	0,01439	0,13243	0,10425	0,00962	0,241	0,082	470,6
0,088	0,036	0,161	0,057	447,5	0,15536	0,13405	0,00856	0,15858	0,12601	0,00305	0,164	0,056	443,2
0,053	0,018	0,109	0,032	427,5	0,18603	0,16447	0,00398	0,17827	0,14265	0,00101	0,108	0,031	423,5
0,781	0,193	0,793	0,179	564,0	0,00281	0,00226	0,19050	0,00066	0,00595	0,17976	0,793	0,180	565,3
0,748	0,192	0,763	0,176	563,5	0,00143	-0,00324	0,16512	0,00143	0,00624	0,16778	0,760	0,170	565,9
0,695	0,178	0,712	0,165	562,5	0,00256	0,00087	0,14327	0,00414	0,00623	0,14557	0,711	0,166	565,4
0,620	0,152	0,649	0,146	558,5	0,00882	0,01318	0,10786	0,01142	0,01015	0,11499	0,649	0,144	562,0
0,527	0,138	0,572	0,135	551,5	0,01908	0,01566	0,09040	0,02289	0,01817	0,08594	0,575	0,135	553,1
0,390	0,101	0,462	0,108	533,0	0,04222	0,03949	0,06051	0,05326	0,04029	0,04756	0,474	0,108	532,7

Tabelle 4 (Fortsetzung)

x_{S1}	x_{S2}	\bar{x}_{S1}	\bar{x}_{S2}	\bar{P}	$\lg \bar{f}_{S1}$	$\lg \bar{f}_{S2}$	$\lg \bar{f}_{L0}$	$\lg f_{S1}$	$\lg f_{S2}$	$\lg f_{L0}$	x''_{S1}	x''_{S2}	P
0,301	0,077	0,399	0,087	514,5	0,07387	0,04805	0,03559	0,07924	0,06083	0,02847	0,403	0,090	513,2
0,224	0,056	0,327	0,072	494,0	0,09996	0,08654	0,02931	0,10620	0,08271	0,01577	0,333	0,072	491,6
0,161	0,032	0,261	0,047	471,0	0,12473	0,12362	0,01330	0,13338	0,10520	0,00762	0,268	0,045	468,3
0,081	0,019	0,154	0,032	442,0	0,16937	0,15546	0,00886	0,16683	0,13307	0,00205	0,156	0,031	435,8
0,870	0,086	0,875	0,079	568,5	-0,00086	0,00152	0,18107	0,00056	0,00740	0,17650	0,875	0,080	570,5
0,818	0,080	0,828	0,074	567,5	0,00117	0,00376	0,15241	0,00228	0,00723	0,15672	0,825	0,074	570,8
0,729	0,075	0,753	0,070	565,0	0,00805	0,00574	0,11481	0,00785	0,00938	0,12680	0,749	0,070	567,9
0,631	0,068	0,669	0,065	559,0	0,01473	0,01149	0,10075	0,01816	0,01553	0,09683	0,672	0,065	561,0
0,544	0,057	0,602	0,056	550,5	0,02665	0,01674	0,08063	0,03174	0,02496	0,07233	0,608	0,057	551,3
0,451	0,048	0,530	0,050	537,0	0,04200	0,03137	0,06043	0,05017	0,03866	0,05037	0,539	0,051	537,7
0,353	0,036	0,450	0,040	520,0	0,06337	0,04544	0,04458	0,07499	0,05800	0,03098	0,463	0,041	518,8
0,246	0,023	0,360	0,030	493,5	0,10058	0,09234	0,02177	0,10814	0,08467	0,01502	0,368	0,030	491,7
0,171	0,017	0,276	0,025	469,5	0,12146	0,12280	0,01360	0,13436	0,10617	0,00739	0,285	0,024	468,3
0,099	0,010	0,184	0,016	444,0	0,15848	0,13516	0,00766	0,10283	0,12982	0,00250	0,187	0,016	440,6
0,843	0,082	0,849	0,075	568,0	-0,00065	-0,00075	0,16714	0,00130	0,00716	0,16580	0,849	0,076	570,8
0,755	0,166	0,768	0,152	564,5	0,00100	-0,00294	0,16418	0,00188	0,00592	0,16196	0,766	0,154	566,9
0,655	0,263	0,673	0,244	560,0	0,00186	-0,00074	0,16050	0,00269	0,00468	0,15824	0,672	0,246	562,2
0,539	0,370	0,562	0,347	555,0	0,00436	0,00009	0,15134	0,00409	0,00363	0,15243	0,560	0,349	556,5
0,388	0,514	0,413	0,489	547,5	0,00745	0,00039	0,14545	0,00622	0,00263	0,14674	0,411	0,491	548,4
0,284	0,612	0,307	0,580	540,5	0,00851	0,00056	0,13564	0,00803	0,00227	0,14270	0,306	0,590	542,5
0,116	0,777	0,129	0,765	529,5	0,01191	0,00078	0,12684	0,01114	0,00197	0,13871	0,128	0,763	532,0

Aktivitätskoeffizienten gegeben schienen, wurde versucht, mit dem in²⁾ genauer abgeleiteten Ansatz

$$\begin{aligned} \ln f_{S_1} = & \ln f_{L0} + 2 B_{S_1} + (A_{S_1} - 3 B_{S_1}) \\ & - 2 (A_{S_1} - 3 B_{S_1}) x'_{S_1} - [(A_{S_1} - 3 B_{S_1}) + (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) - A] x'_{S_2} \\ & - 6 B_{S_1} x'^2_{S_1} - 4 (2 B_{S_1} + B_{S_2}) x'_{S_1} x'_{S_2} - 2 (B_{S_1} + 2 B_{S_2}) x'^2_{S_2} \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} \ln f_{S_2} = & \ln f_{L0} + 2 B_{S_2} + (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) \\ & - [(A_{S_1} - 3 B_{S_1}) + (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) - A] x'_{S_1} - 2 (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) x'_{S_2} \\ & - 2 (2 B_{S_1} + B_{S_2}) x'^2_{S_1} - 4 (B_{S_1} + 2 B_{S_2}) x'_{S_1} x'_{S_2} - 6 B_{S_2} x'^2_{S_2} \end{aligned} \quad (6b)$$

$$\begin{aligned} \ln f_{L0} = & (A_{S_1} - 3 B_{S_1}) x'^2_{S_1} + [(A_{S_1} - 3 B_{S_1}) + (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) - A] x'_{S_1} x'_{S_2} \\ & + (A_{S_2} - 3 B_{S_2}) x'^2_{S_2} + 4 B_{S_1} x'^3_{S_1} + 4 (2 B_{S_1} + B_{S_2}) x'^2_{S_1} x'_{S_2} \\ & + 4 (B_{S_1} + 2 B_{S_2}) x'_{S_1} x'^2_{S_2} + 4 B_{S_2} x'^3_{S_2} \end{aligned} \quad (6c)$$

den Gang der Aktivitätskoeffizienten im ternären System theoretisch zu interpretieren. Tab. 4 enthält daher in den rechten Spalten die auf diese Weise vorausberechneten Gleichgewichtswerte. Wie man erkennt, ist unter Berücksichtigung der Güte der Näherungsansätze für die binären Systeme

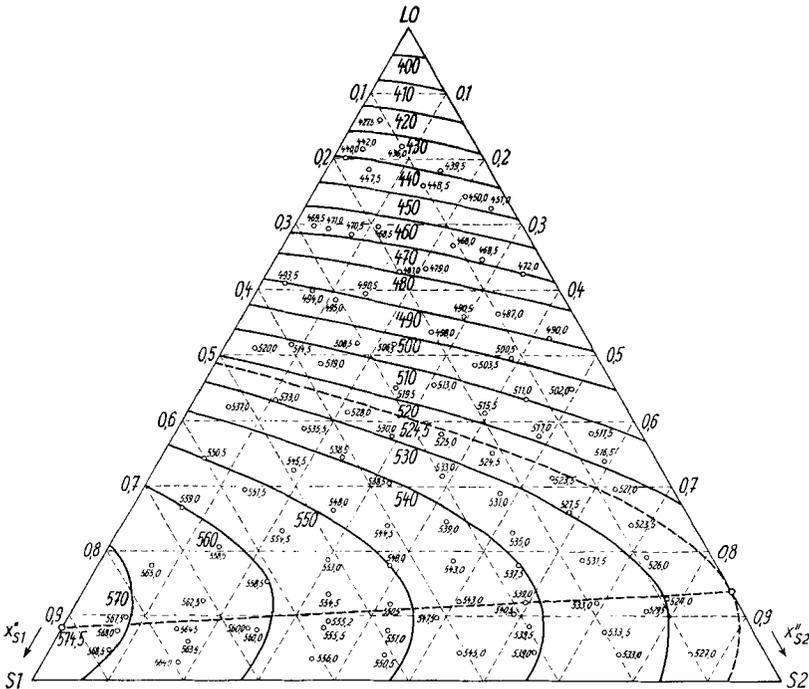


Abb. 10. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems n-C₆H₁₄/C₆H₆CH₃/C₆H₆ für 60 °C; experimentell ermittelter (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (—) Verlauf der Isobaren der Siedefläche

die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch vorausgesagten Gleichgewichtsdaten völlig befriedigend. In graphischer Darstellung ergeben sich die in Abb. 10 bis 15 wiedergegebenen Kurven und Felder.

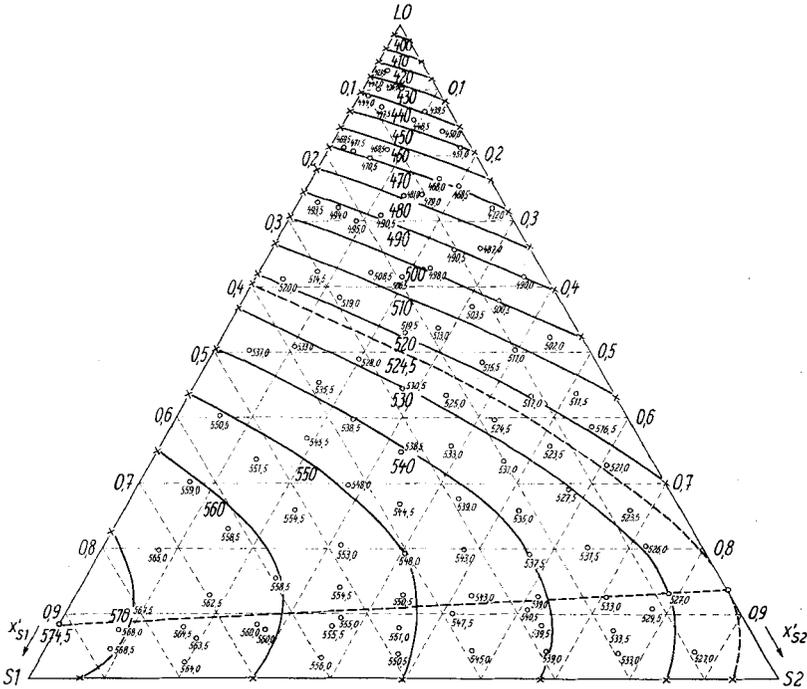


Abb. 11. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ für 60°C ; experimentell ermittelter (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (—) Verlauf der Isobaren der Kondensationsfläche

Diskussion

Wie ein Blick auf Abb. 15 lehrt, existieren im ternären Feld im wesentlichen 2 Scharen von sogenannten „Destillationslinien“, die durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx'_{S1}}{dx'_{S2}} = \frac{x''_{S1} - x'_{S1}}{x''_{S2} - x'_{S2}} \quad (7)$$

definiert sind und die Enveloppen der Dampf-Flüssigkeits-Konnoden darstellen. Sie beginnen gemeinsam im azeotropen Punkt $(x'_{S1,0A}; 0)$ und enden teils im Punkt $(0; 0)$, teils im Punkt $(0; 1)$. Darüber hinaus gibt es eine besondere Destillationslinie, deren Ende im Punkt $(0; x'_{S2,0A})$ liegt. Sie hat die Eigenschaft, die beiden soeben erwähnten Destillationslinienfelder voneinander zu trennen. Die zu den Destillationslinien gehörenden Dampflinien

(sie verbinden die zugehörigen Dampfkonzentrationen miteinander und liegen stets auf der konvexen Seite der Destillationslinien) haben analoge qualitative Eigenschaften. Diejenige besondere Dampflinie, die die beiden azeotropen Punkte ($x''_{S1,0A}; 0$) und $(0; x''_{S2,0A})$ miteinander verbindet, wird von uns als A-Linie bezeichnet. Offensichtlich ist diese A-Linie zugleich diejenige, die von allen das ternäre Feld durchziehenden Dampflinien die geringsten Krümmungen aufweist.

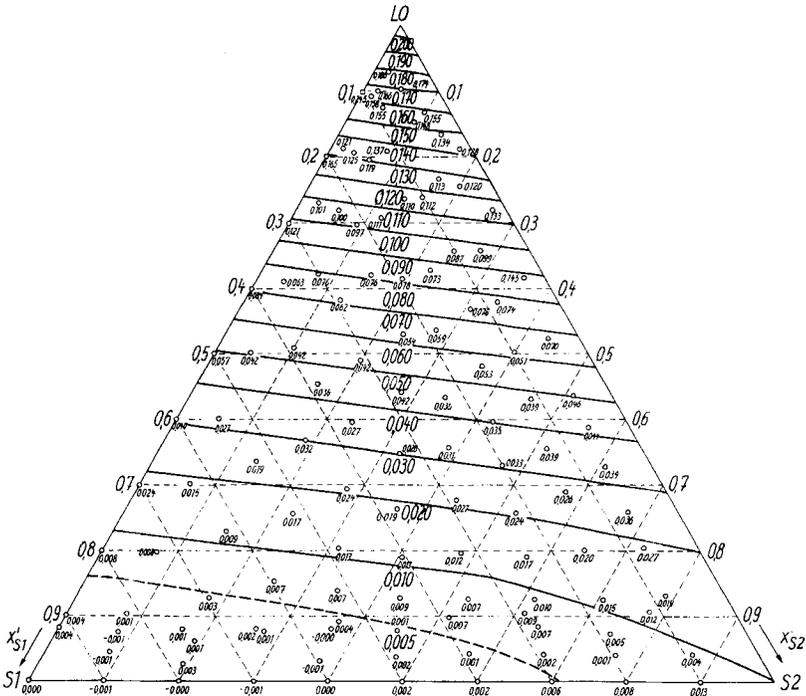


Abb. 12. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems n-C₆H₁₄/C₆H₆/CH₃/C₆H₅ für 60 °C; experimentell ermittelter (O) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (—) Konzentrationsverlauf des Aktivitätskoeffizienten f_{S1}

Bemerkenswert ist die von uns festgestellte Existenz eines Azeotrops im System n-Hexan/Benzol. In der Literatur gibt es hierzu die widersprechendsten Aussagen. Bereits in älteren Arbeiten¹¹⁾¹²⁾¹³⁾ wird von der Existenz eines Azeotrops bei 760 Torr berichtet. Im Gegensatz hierzu stehen eine

¹¹⁾ D. H. JACKSON u. S. YOUNG, J. chem. Soc. London **73**, 922 (1898).

¹²⁾ S. YOUNG, J. chem. Soc. London **83**, 68 (1903).

¹³⁾ R. F. MARSCHNER u. W. P. CROPPER, Ind. Engng. Chem. **38**, 262 (1946).

Reihe neuerer Veröffentlichungen¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, bei denen die Autoren kein Azetrop feststellen konnten. KUMARKRISHNA RAO und Mitarbeiter¹⁸⁾ haben oberhalb 760 Torr sogar eine regelrechte Suche nach einem azeotropen Verhalten des Systems durchgeführt, weil sie der Ansicht waren, daß auf Grund der geringeren Verdampfungswärme des n-Hexans gegenüber der des Benzols

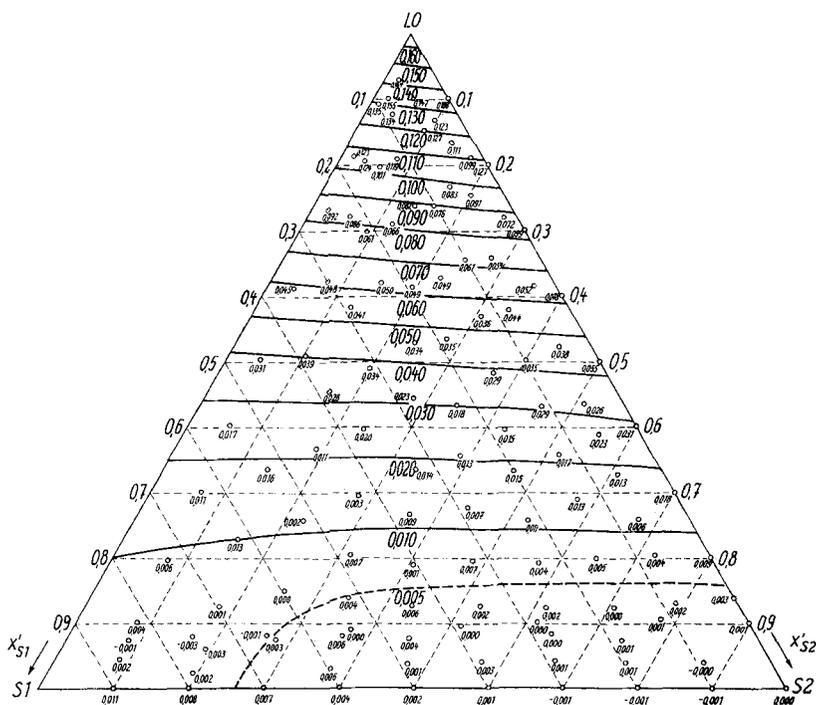


Abb. 13. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ für 60°C ; experimentell ermittelter (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (—) Konzentrationsverlauf des Aktivitätskoeffizienten f_{S_2}

ein etwa vorhandenes Azeotrop bei Zunahme des Druckes zu niedrigerer n-Hexan-Konzentration hin wandern müßte. Ihre Untersuchungen blieben ohne Ergebnis. Statt dessen hat der eine von uns (SCHUBERTH) durch destillative Studien unterhalb 760 Torr die gegenteilige Beobachtung gemacht:

14) C. O. TONGBERG u. F. JOHNSTON, *Ind. Engng. Chem.* **25**, 733 (1933).

15) H. S. MYERS, *Ind. Engng. Chem.* **47**, 2215 (1955).

16) R. C. BELKNAP u. J. H. WEBER, *J. Chem. Eng. Data* **6**, 485 (1961).

17) P. S. PRABHŪ u. M. VAN WINKLE, *J. chem. Eng. Data* **8**, 210 (1963).

18) V. N. KUMARKRISHNA RAO, D. R. SWAMI u. M. NARASINGA RAO, *Analyt. J. Chem. Eng.* **3**, 191 (1957).

bei Zunahme des Druckes wandert das Azeotrop zu höherer n-Hexan-Konzentration hin und erreicht schließlich bei 760 Torr einen Wert zwischen 0,94 und 0,95. Unsere Beobachtungen fanden kürzlich eine gute Bestätigung durch gleichartige experimentelle Messungen von GARBER und SELENEWSKAJA¹⁹⁾.

Interessant ist auch die Feststellung, daß das System n-Hexan/Methylcyclopentan nur wenig vom pseudoidealen Verhalten abweicht ($A \approx 0,01$) und seine relative Flüchtigkeit nur gering über 1 liegt ($\alpha \equiv \frac{f_{S1}}{f_{S2}} \cdot \frac{P_{oS1}}{P_{oS2}} \approx 1,1$).

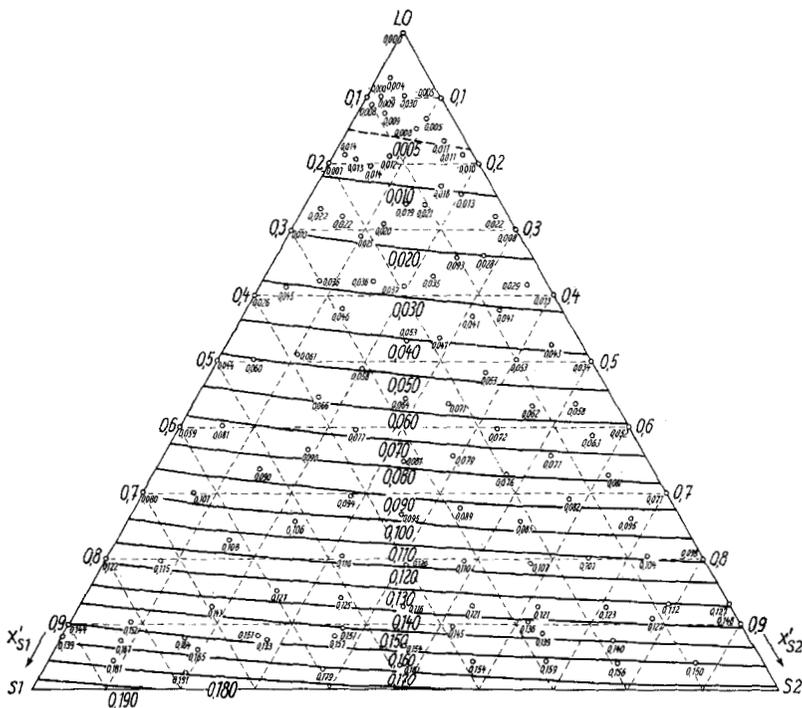


Abb. 14. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems n-C₆H₁₄/C₅H₉CH₃/C₆H₆ für 60 °C; experimentell ermittelter (○) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierter (—) Konzentrationsverlauf des Aktivitätskoeffizienten f_{L0}

Daraus kann man schlußfolgern, daß sich dieses System gut als Testmischung zur Ermittlung der Trennwirksamkeit von Rektifikationskolonnen eignet.

Die vorliegende Arbeit erbringt erneut den Nachweis, daß die Anwendung der gaschromatographischen Methode für die Konzentrationsbestimmung

¹⁹⁾ J. N. GARBER u. S. I. SELENEWSKAJA, J. angew. Chem. (russ.) **36**, 2306 (1963).

bei Phasengleichgewichtsuntersuchungen große Vorteile gegenüber anderen Analysemethoden aufweist. Sie zeichnet sich vor allem durch die große Genauigkeit der Ergebnisse, ihre bequeme Handhabung und den geringen Zeitaufwand für die Analysen aus. Besondere Vorteile bietet sie jedoch bei Untersuchungen an polynären Systemen, da man mit ihrer Hilfe den Aufwand von normalerweise $k - 1$ erforderlichen Analysemethoden bedeutend verringern kann.

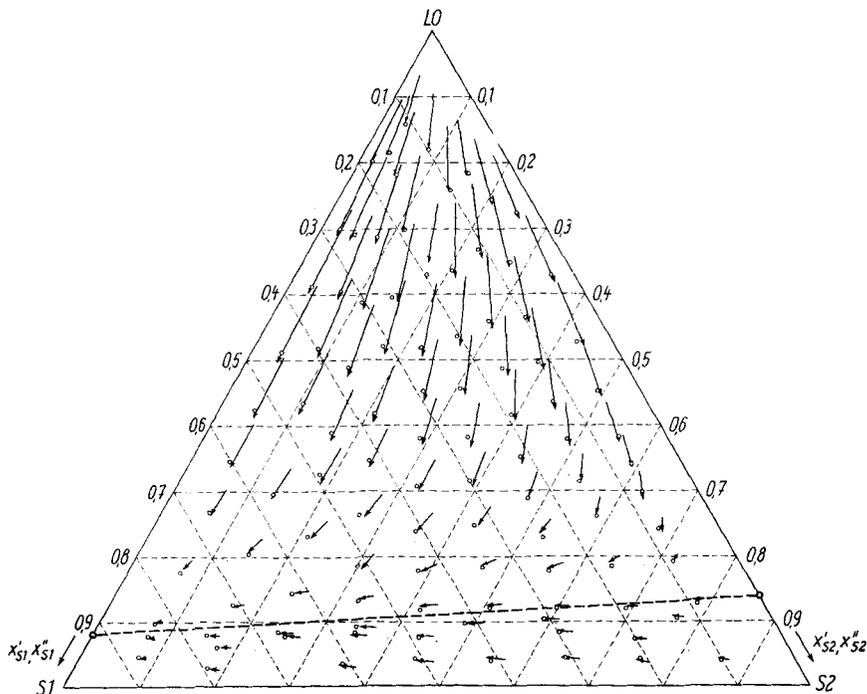


Abb. 15. Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des ternären Systems $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ für 60°C ; experimentell ermittelte (\circ) und unter vereinfachten Bedingungen theoretisch approximierte (\times) Lage der Dampf-Flüssigkeits-Konnoden

Zum Schluß möchten die beiden erstgenannten Verfasser Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. LEIBNITZ für sein stetes Interesse an der Lösung dieser von der chemischen Industrie gestellten Forschungsaufgabe ihren besonderen Dank zum Ausdruck bringen. In gleicher Weise gilt ihr Dank Frau I. AMBROSCH, die uns die mühevollen Kleinarbeit der rechnerischen Auswertung und der graphischen Darstellung weitgehend abgenommen hat.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1964.