

## Das Phasengleichgewicht flüssig-flüssig des Systems Benzol/n-Heptan/Acetonitril sowie die Phasengleichgewichte dampfförmig-flüssig der entsprechenden binären Systeme bei 20,0 °C

Von GÜNTER WERNER<sup>1)</sup> und HORST SCHUBERTH

Mit 10 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden isotherme Phasengleichgewichtsdaten dampfförmig-flüssig der binären Systeme Benzol/n-Heptan, Benzol/Acetonitril und n-Heptan/Acetonitril sowie Phasengleichgewichtsdaten flüssig-flüssig des ternären Systems Benzol/n-Heptan/Acetonitril bei 20,0 °C angegeben. Die Meßergebnisse in den binären Systemen werden unter Benutzung der Kenntnis der Binodalkurve zur Vorausberechnung von Phasengleichgewichtsdaten flüssig-flüssig im ternären System verwendet. Die Übereinstimmung zwischen vorausberechneten und gemessenen Werten ist gut.

Im Rahmen einer Studie über die Zusammenhänge zwischen den Phasengleichgewichten flüssig-flüssig in ternären, sich entmischenden Systemen und den Phasengleichgewichten dampfförmig-flüssig der aus den Komponenten zu bildenden binären Paare war die Untersuchung eines ternären Systems mit einseitiger Mischungslücke erforderlich. Es wurde das System Benzol/n-Heptan/Acetonitril bei 20,0 °C gewählt. Die beiden sich mit relativ kleinen Abweichungen vom idealen Verhalten mischenden „Substanzen“ Benzol und n-Heptan erhalten hinfort die Kurzbezeichnungen S1 und S2, das „Lösungsmittel“ Acetonitril die Kurzbezeichnung L0.

### Substanzen

Folgende Substanzen wurden von uns verwendet:

Benzol: „Benzol zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung“ vom VEB Berlin-Chemie wurde mehrmals mit konz.  $H_2SO_4$  und anschließend mit 10proz. Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über  $CaCl_2$  getrocknet und in einer 40-Boden-Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 10:1 destilliert. Die Mittelfractionen wurden über Natrium aufbewahrt und rasch verbraucht. Physikalische Daten:  $n_D^{20} = 1,5011$ ;  $\rho^{20} = 0,8786 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $P_{OS1}^{20} = 75,2 \text{ Torr}$ ;  $t_{Schm}^{760} = 5,50 \text{ °C}$ .

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse sind im wesentlichen das Verdienst dieses Autors.





TON<sup>3)</sup> ergab im System S1/S2 96proz., im System S1/L0 100proz. Übereinstimmung.

Für das System Benzol/n-Heptan ist nach Untersuchungen von BROWN und EWALD<sup>4)</sup> für Temperaturen unter 38 °C ein Azeotrop bei hohen Benzolkonzentrationen zu erwarten. Diese Voraussage konnte bestätigt werden. Bei 20,0 °C wurde ein Azeotrop gefunden bei

$$\bar{x}'_{S1,0A} \equiv \bar{x}''_{S1,0A} = 0,970 \pm 0,010; \quad \bar{P}_A = 75,4 \pm 0,2 \text{ Torr (S1/S2)}.$$

Im System Benzol/Acetonitril wurde ein Azeotrop bei 20,0 °C bei

$$\bar{x}'_{S1,0A} \equiv \bar{x}''_{S1,0A} = 0,525 \pm 0,005; \quad \bar{P}_A = 95,6 \pm 0,3 \text{ Torr (S1/L0)}$$

gefunden.

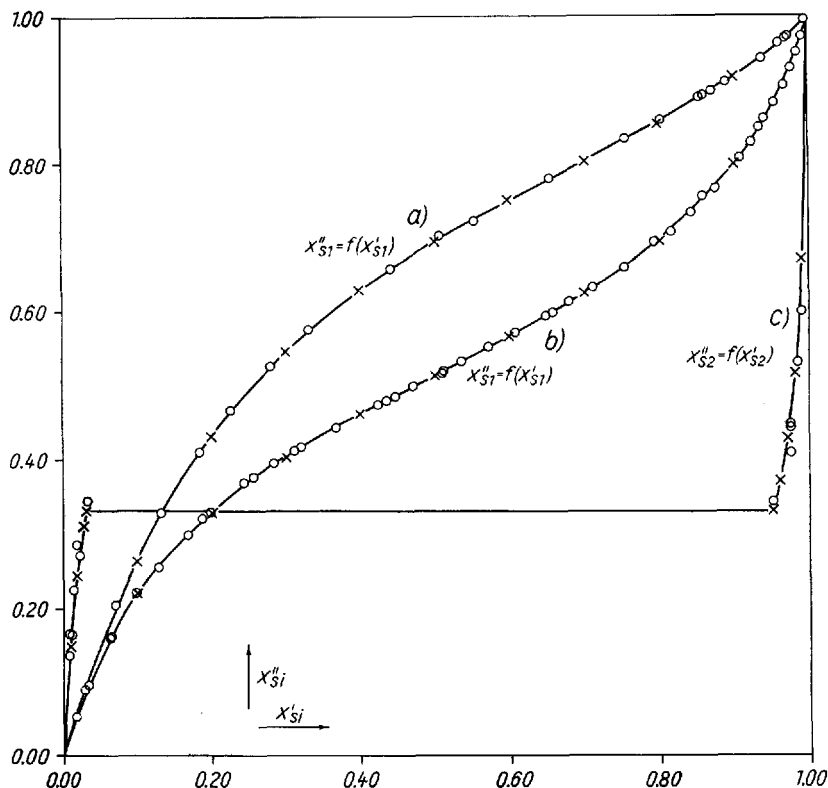


Abb. 1. Die Gleichgewichtskurven dampfförmig-flüssig bei 20,0 °C für die Systeme a) Benzol/n-Heptan; b) Benzol/Acetonitril; c) n-Heptan/Acetonitril. —○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

<sup>3)</sup> E. F. G. HERINGTON, J. Inst. Petrol. **37**, 457 (1961).

<sup>4)</sup> I. BROWN u. A. H. EWALD, Austr. J. Sci. Research **4A**, 198 (1951).

## Auswertung der Meßergebnisse

Zur Darstellung der Gleichgewichte wurde von uns in beiden Systemen der Ansatz von REDLICH und KISTER verwendet, nach dem gilt:

$$\lg \frac{f_{S1}}{f_{G1}} = A_{S1/G1}(1 - 2x'_{S1}) + B_{S1/G1}[6x'_{S1}(1 - x'_{S1}) - 1] + C_{S1/G1}(1 - 2x'_{S1})[1 - 8x'_{S1}(1 - x'_{S1})].$$

(Gj = S2 bzw. LO) (1)

Die Konstanten ermittelten wir nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Verwendung von  $i$  Konstanten ist dann gerechtfertigt, wenn  $i$  die niedrigste Ordnung einer Gl. (1) ist, mit der die Meßergebnisse innerhalb ihrer Fehlergrenzen dargestellt werden können. Zur Ermittlung dieser Ordnung wurden aus der Kurve  $\bar{x}''_{S1} = f(\bar{x}'_{S1})$  Werte im Abstand  $\Delta \bar{x}'_{S1} = 0,05$  interpoliert und  $\lg \frac{f_{S1}}{f_{G1}}$  berechnet. Mit Hilfe der so gewonnenen äquidistanten Werte kann, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Messungen, durch Bildung mehrfacher Ableitungen leicht die Ordnung der Funktion erkannt werden. Für das System S1/S2 erwies sich ein REDLICH-KISTER-Ansatz mit 2 Konstanten als geeignet; die Konstanten, die wir so erhielten, lauten

$$A_{S1/S2} = 0,264; \quad B_{S1/S2} = 0,056.$$

Für dieses System geben BROWN und EWALD<sup>4)</sup> Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten A, B und C für den Temperaturbereich 50 bis 85 °C an.

Werden diese auch für Temperaturen bis 20,0 °C als gültig angenommen, so erhält man  $A_{S1/S2} = 0,252$ ;  $B_{S1/S2} = 0,060$  und  $C_{S1/S2} = 0,027$ . Die

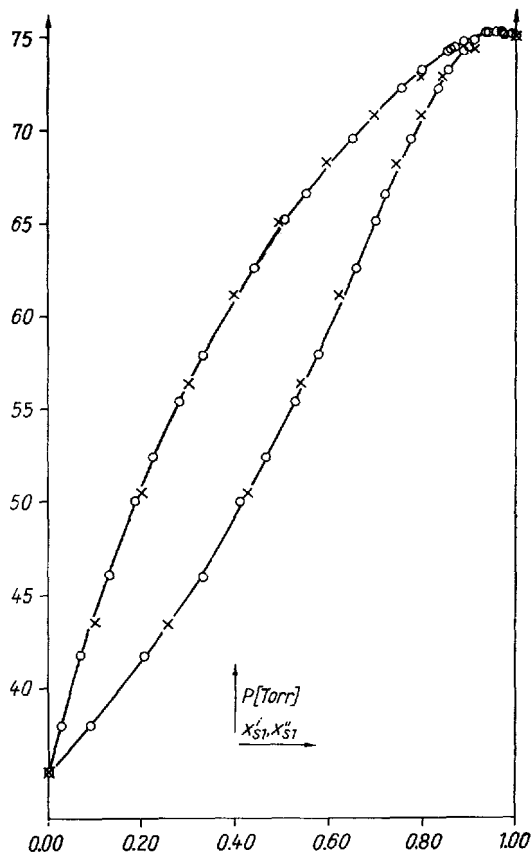


Abb. 2. Die Dampfdruckkurven bei 20,0 °C für das System Benzol/n-Heptan. —○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

Abweichungen der von uns gefundenen Konstanten gegenüber den mit Hilfe der von BROWN und EWALD angegebenen Beziehungen berechneten sind somit auch bei 20,0°C, außerhalb des von den Autoren angegebenen Gültigkeitsbereiches, relativ klein.

Für das System S1/L0 erwies sich ein REDLICH-KISTER-Ansatz mit den drei Konstanten

$$A_{S1/L0} = 0,462; \quad B_{S1/L0} = -0,004; \quad C_{S1/L0} = 0,048$$

als geeignet. Bei 45,0°C wurde von BROWN und SMITH<sup>5)</sup> für dieses System  $A_{S1/L0} = 0,4422$ ;  $B_{S1/L0} = 0,0055$  und  $C_{S1/L0} = 0,0476$  gefunden. Auch

hier sind die Abweichungen gegenüber den von uns ermittelten Konstanten relativ gering.

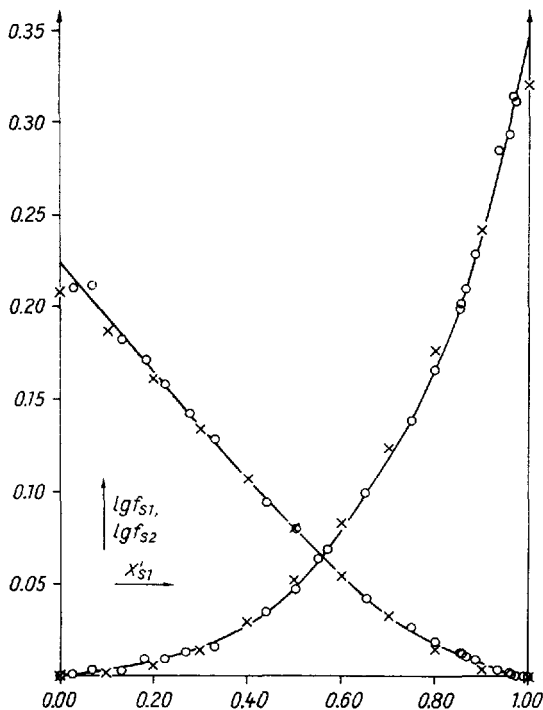


Abb. 3. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei 20,0°C für das System Benzol/n-Heptan.—○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

## 2. Das System n-Heptan/Acetonitril (S2/L0)

### Durchführung der Messung

Die isothermen Messungen wurden mit derselben Apparatur G 10 durchgeführt wie bei den beiden vorerst genannten Systemen. Da im System S2/L0 jedoch eine Mischungslücke zwischen den Grenzkonzentrationen

$$\bar{g}'_{S2,0L} = 0,0780 \quad \bar{x}'_{S2,0L} = 0,0335$$

und

$$\bar{g}'_{S2,0S} = 0,9788 \quad \bar{x}'_{S2,0S} = 0,9500$$

auftritt, war eine andere Analytik erforderlich.

In den meisten Fällen bildete das Kondensat des

Dampfes ein heterogenes Gemisch, dessen Zusammensetzung (Gewichtsbruch  $\bar{g}''_{S2}$ ) über Dichten  $\rho_G$  und Volumina  $V_G$  bestimmt wurde;

$$\bar{g}''_{S2} = \frac{\sum_G \bar{g}_{S2,0G} \rho_G V_G}{\sum_G \rho_G V_G} \quad (2)$$

G=L bzw. S: die an S2 gesättigte LO-Phase bzw. die an LO gesättigte S2-Phase.

<sup>5)</sup> I. BROWN u. F. SMITH, Austr. J. Chem. 8, 62 (1955).

Die so gewonnenen Gewichtsbrüche wurden dann in Molenbrüche  $\bar{x}_{S_2}''$  umgerechnet. Dieses Analysenverfahren ist besonders durch schlechte Einstellung des Phasengleichgewichtes flüssig-flüssig mit erheblichen Fehlern behaftet.

Außer bei der Bestimmung der Daten des Heteroazeotrops, die zu

$$\bar{x}'_{S_2,0H} = \bar{x}''_{S_2,0H} = 0,345 \pm 0,015; \quad \bar{P}_H = 102,4 \pm 0,2 \text{ Torr} \quad (S_2/L_0)$$

gefunden wurden, war die flüssige Phase homogen. Infolge der geringen Unterschiede in Dichte und Brechung der beiden Komponenten mußte zur Analyse dieser Gemische die

Gaschromatographie herangezogen werden. Wir verwendeten eine Gaschromatographie-Apparatur GChF 18 der Firma Giede, Berlin-Oberschöneweide. Als Säulenfüllung (Säulenlänge 1 m) diente ein Gemisch von Zeiss-Hochvakuumfett (80%) und Oxydipropionitril (20%) auf Sterchamol. Die Temperatur betrug 70°C, als Schleppgas diente Wasserstoff. Da stets für eine Komponente  $\bar{x}_{Gj} < 0,05$  war, wurde der dieser Komponente entsprechende Berg mit 8fach größerer Empfindlichkeit aufgezeichnet als der zur Überschuß-Komponente gehörende Berg. Aus dem Verhältnis der Berghöhen wurde mit Hilfe einer

Eichkurve  $\bar{x}_{S_2}$  mit einem Fehler von  $\Delta\bar{x}_{S_2} = 0,001$  bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tab. 3 angegeben und in Abb. 1 und 6 graphisch dargestellt.

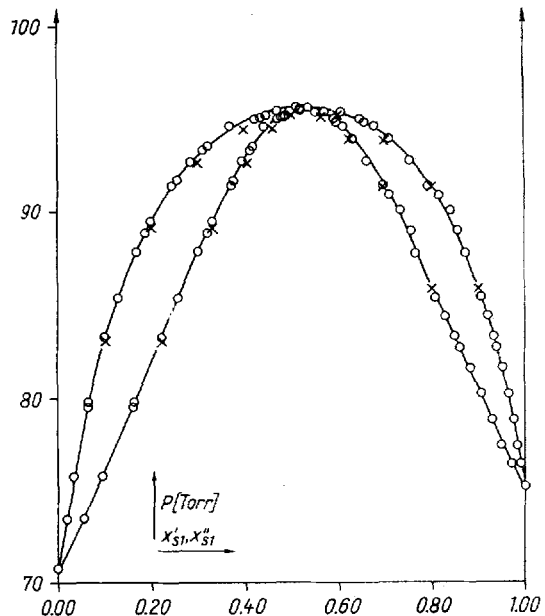


Abb. 4. Die Dampfdruckkurven bei 20,0°C für das System Benzol/Acetonitril. —○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

### Auswertung der Meßergebnisse

Stehen mehrere Phasen im Gleichgewicht miteinander, so hat jede Komponente in jeder Phase die gleiche Aktivität. Für das vorliegende binäre System S2/L0 mit Mischungslücke lautet diese Bedingung für die beiden

koexistierenden flüssigen Phasen

$$x'_{Gj,0S} f_{Gj,0S} = x'_{Gj,0L} f_{Gj,0L} \equiv a_{Gj,M} \quad (3)$$

(Gj = S2 bzw. L0)

Bei Kenntnis von  $x'_{Gj,0S}$  und  $x'_{Gj,0L}$  lassen sich mit einem zweikonstantigen REDLICH-KISTER-Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten die erforderlichen Konstanten A und B berechnen; für das vorliegende System erhält man so

$$\lg \frac{f_{S2}}{f_{L0}} = A_{S2/L0} (1 - 2x'_{S2}) + B_{S2/L0} [6x'_{S2}(1 - x'_{S2}) - 1] \quad (4)$$

mit

$$A_{S2/L0} = 1,490; \quad B_{S2/L0} = -0,079.$$

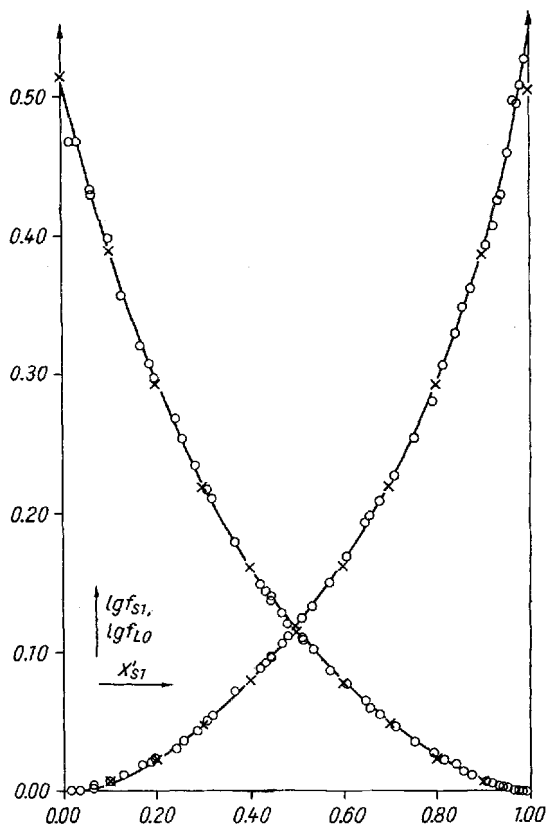


Abb. 5. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei 20,0 °C für das System Benzol/Acetonitril. —○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

Dieser Ansatz darf jedoch nicht für den Bereich der Mischungslücke verwendet werden, da für diesen der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten durch

$$\lg \frac{f_{S2}}{f_{L0}} = \lg \frac{a_{S2,M}}{a_{L0,M}} - \lg \frac{x'_{S2}}{1 - x'_{S2}} \quad (5)$$

unter Beachtung von (3) mit

$$a_{S2,M} = 0,9566; \quad a_{L0,M} = 0,9698$$

vorgeschrieben ist<sup>6</sup>). Dagegen kann der Ansatz (4) für die näherungsweise Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse in den Mischbarkeitsbereichen  $0 \leq x'_{S2} \leq x'_{S2,0L}$  und  $x'_{S2,0S} \leq x'_{S2} \leq 1$  verwendet werden.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren der Vorausberechnung von Daten des Gleichgewichtes dampfförmig-flüssig sich entmischender binärer Sy-

<sup>6</sup>) H. SCHUBERTH, J. prakt. Chem. 20, 99 (1963).



steme bekannt. Dabei werden verschiedene Ansätze für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten herangezogen; so z. B. von EBERT und Mitarbeitern<sup>7)</sup> der Ansatz von MARGULES, von SCHUBERTH<sup>8)</sup> der zweiseitige PORTERSche Ansatz. Es ergibt sich in der Regel für die Daten des Heteroazeotrops gute Übereinstimmung zwischen

Vorausberechnung und Experiment, nur mäßig gute für die Gleichgewichtsverhältnisse in den Mischbarkeitsbereichen. Wie Tab. 3 zeigt, führten unsere Messungen zu demselben Ergebnis: Die berechneten Daten des Heteroazeotrops liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte. Für die Bereiche  $0 < x'_{S_2} < x'_{S_2,0L}$  und  $x'_{S_2,0S} \leq x'_{S_2} < 1$  ergab sich, daß für  $P = f(x''_{S_2})$  die berechneten Werte zwar innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte liegen, doch sind die Fehlergrenzen für  $\bar{x}''_{S_2}$  sehr weit; die Bestimmung von  $\bar{x}'_{S_2}$  war erheblich genauer möglich, und es zeigte sich für  $P = f(x'_{S_2})$ , daß der Druck stets höher gemessen als berechnet wurde.

Tabelle 3  
Experimentell ermittelte und nach REDLICH-KISTER ( $A_{S_2/L_0} = 1,490$ ;  $B_{S_2/L_0} = -0,079$ ) berechnete Phasengleichgewichtswerte des Systems n-Heptan/Acetonitril ( $S_2/L_0$ ) bei 20,0°C

$\bar{x}'_{S_2}$	Experiment $\bar{x}''_{S_2}$	$\bar{P}$
0,008 ± 0,001	0,136 ± 0,030	82,1 ± 0,2
0,009 ± 0,001	0,166 ± 0,030	82,8 ± 0,2
0,011 ± 0,001	0,165 ± 0,030	84,7 ± 0,2
0,014 ± 0,001	0,225 ± 0,030	88,3 ± 0,2
0,020 ± 0,001	0,286 ± 0,030	93,6 ± 0,2
0,024 ± 0,001	0,271 ± 0,030	95,4 ± 0,2
0,0335 ± 0,0005	0,345 ± 0,015	102,4 ± 0,2
Mischungslücke		
0,950 ± 0,002	0,345 ± 0,015	102,4 ± 0,2
0,974 ± 0,001	0,446 ± 0,030	83,0 ± 0,2
0,973 ± 0,001	0,410 ± 0,030	81,0 ± 0,2
0,974 ± 0,001	0,444 ± 0,030	79,3 ± 0,2
0,983 ± 0,001	0,531 ± 0,030	68,2 ± 0,2
0,989 ± 0,001	0,599 ± 0,030	57,5 ± 0,2

Berechnung				
$x'_{S_2}$	$x''_{S_2}$	P	lg $f_{S_2}$	lg $f_{L_0}$
0,000	0,000	70,8	1,5690	0,0000
0,010	0,148	82,1	1,5348	0,0002
0,020	0,244	91,8	1,5008	0,0007
0,030	0,312	100,1	1,4674	0,0015
0,0335	0,331	102,6	1,4557	0,0019
Mischungslücke				
0,950	0,331	102,6	0,0032	1,2877
0,960	0,370	92,7	0,0020	1,3120
0,970	0,428	81,3	0,0011	1,3365
0,980	0,517	68,0	0,0005	1,3613
0,990	0,671	52,8	0,0001	1,3861
1,000	1,000	35,45	0,0000	1,4110

<sup>7)</sup> L. EBERT, H. TSCHAMLER, O. FISCHER u. F. KOHLER, Monatsh. 81, 551 (1950).

<sup>8)</sup> H. SCHUBERTH, Z. phys. Chem. 225, 305 (1964).

## Phasengleichgewicht flüssig-flüssig

### Durchführung der Messung

Zur vollständigen Kenntnis des Phasengleichgewichtes flüssig-flüssig ist die Bestimmung der Binodalkurve sowie einer Anzahl von Konnoden erforderlich.

Wir verwendeten zur Bestimmung der Binodalkurve die synthetische Methode. Dabei werden zu bestimmten Gemischen S1/S2 steigende Mengen L0 in Ampullen zugewogen. Die erhaltenen Gemische werden bis zur homogenen Mischung erwärmt und

unter häufigem Schütteln im Wasserbad langsam abgekühlt, bis eine Trübung auftritt. Durch Wiederholung des Prozesses kann die Temperatur der ersten Trübung genau bestimmt werden. Durch Interpolation wird dann die Konzentration ermittelt, welche vorliegen muß, damit das Gemisch sich bei Abkühlung gerade bei der interessierenden Temperatur (in unserem Falle 20,0 °C) entmischt. Bei dieser Methode muß besonders darauf geachtet werden, daß die Abkühlung des homogenen Gemisches langsam erfolgt, und daß häufig genug geschüttelt wird, um Unterkühlung unter die Entmischungstemperatur zu vermeiden.

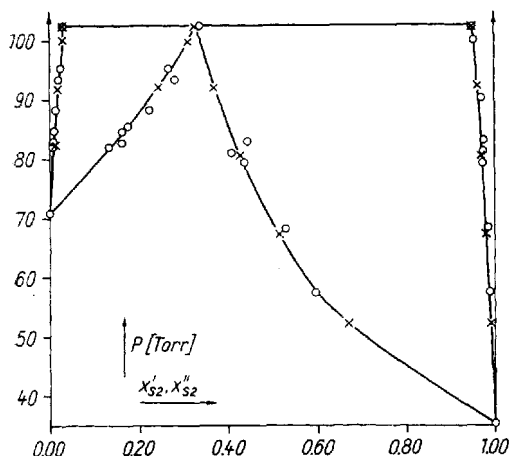


Abb. 6. Die Dampfdruckkurven bei 20,0 °C für das System n-Heptan/Acetonitril. —○— experimentell ermittelt; —x— mit REDLICH-KISTER-Ansatz berechnet

Die aus diesen Trübungspunktkurven interpolierten Binodalkurvenwerte sind in Tab. 4 angegeben. Die Genauigkeit der angegebenen Werte hängt, da der Wägefehler relativ klein ist, hauptsächlich davon ab, wie stark sich die Entmischungstemperatur von Mischungen aus S1/S2-Gemischen gegebener Zusammensetzung und aus L0 mit der Veränderung der Konzentration an L0 ändert. Der Fehler bei der Trübungstemperaturmessung ist nie größer als 1 Grad, zumeist wesentlich kleiner. Der Meßfehler wurde jedoch unter Annahme eines Fehlers in der Temperaturbestimmung von 1 Grad berechnet. Bei der Berechnung des Fehlers der Binodalkurvenwerte muß zudem noch berücksichtigt werden, unter welchem

Winkel die Linie relativen Molenbruches  $\xi'_{S1} \equiv \frac{x'_{S1}}{x'_{S1} + x'_{S2}}$  die Binodalkurve

schneidet. Je spitzer dieser ist, in desto geringerem Maße wirkt sich ein Fehler in der Bestimmung der L0-Konzentration am Entmischungspunkt auf die richtige Wiedergabe der Binodalkurve aus. In Tab. 4 sind die Fehler der Binodalkurvenwerte, die auf Grund dieser Überlegungen erhalten wurden, angegeben.

Zur Bestimmung der Konnoden verfahren wir wie folgt: In eine temperierbare Bürette wird ein Gemisch der drei Komponenten eingewogen, dessen Zusammensetzung einem Punkt des Entmischungsgebietes entspricht. Durch mehrstündiges Schüt-

Tabelle 4  
Binodalkurve im System  
Benzol/n-Heptan/Acetonitril (S1/S2/L0) bei 20,0°C  
(experimentell ermittelt)

$\xi'_{S1,G}$	$\xi'_{S2,G}$	$x'_{S1,G}$	$\bar{x}'_{S2,G}$	$\Delta x'_{k,G}$
0,0000	0,0780	0,0000	0,0335	0,0005
0,0364	0,0854	0,0205	0,0375	0,0015
0,0602	0,0908	0,0345	0,0405	0,0015
0,100	0,100	0,065	0,046	0,003
0,220	0,147	0,143	0,074	0,003
0,251	0,168	0,169	0,088	0,003
0,327	0,328	0,264	0,206	0,005
0,314	0,471	0,288	0,337	0,005
0,264	0,615	0,271	0,493	0,004
0,188	0,754	0,212	0,663	0,003
0,096	0,868	0,114	0,804	0,002
0,0000	0,9788	0,0000	0,9500	0,0010

teln bei 20,0°C läßt man sich das Phasengleichgewicht einstellen. Nach der Trennung der beiden flüssigen Phasen werden diese refraktometrisch mit Hilfe einer Eichkurve, die die optische Brechung längs der Binodalkurve angibt, analysiert. Zur Kontrolle diente uns ein Näherungsverfahren. Dabei wurde die S-Phase mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt und die Zusammensetzung des verbleibenden Kohlenwasserstoffgemisches nach Trocknung refraktometrisch bestimmt. Eine Gerade von dem dieser Zusammensetzung entsprechenden Punkt auf der Basislinie B des Systems S1/S2 zur Ecke L0 schneidet die Binodalkurve nahe dem der Zusammensetzung der S-Phase entsprechenden Punkt:  $x'_{S1,B} \approx \xi'_{S1,S}$ . Da bei diesem Verfahren in geringem Maße Benzol mit dem Acetonitril herausgelöst wird, wurde  $\bar{x}'_{S1,S}$  stets um 0,001 bis 0,005 niedriger gefunden als bei der refraktometrischen Analyse der Phasen. Eine weitere Kontrolle war dadurch möglich, daß die Punkte für den Einsatz sowie für die beiden flüssigen Phasen im GIBBSSchen Dreieckskoordinatensystem auf einer Geraden liegen müssen.

Die so ermittelten Konnodenwerte und damit die Werte des Phasengleichgewichtes flüssig-flüssig sind in Tab. 5 angegeben. Der Fehler der Konnodenwerte rührt von Fehlern bei der Bestimmung der Binodalkurve sowie von Fehlern bei der Analyse der ternären Gemische mit Hilfe der refraktometrischen Eichkurve her. Die Konzentrationen von S1 in beiden Phasen

Tabelle 5. Experimentell ermittelte und vorausberechnete Werte des Phasengleichgewichtes flüssig-flüssig im System Benzol/n-Heptan/Acetonitril (S1/S2/L0) bei 20,0°C

Experiment										
$\bar{g}'_{S1,L}$	$\bar{g}'_{S2,L}$	$\bar{g}'_{S1,S}$	$\bar{g}'_{S2,S}$	$\bar{x}'_{S1,L}$	$\bar{x}'_{S2,L}$	$\bar{t}'_{S1,L}$	$\bar{x}'_{S1,S}$	$\bar{x}'_{S2,S}$	$\bar{t}'_{S1,S}$	$\bar{\beta}$
0,049	0,089	0,044	0,930	0,028	0,039	0,418	0,054	0,886	0,057	11,78
0,056	0,090	0,049	0,924	0,032	0,040	0,444	0,060	0,878	0,064	11,71
0,102	0,101	0,088	0,878	0,060	0,046	0,566	0,105	0,818	0,114	10,16
0,103	0,101	0,088	0,878	0,061	0,046	0,570	0,105	0,818	0,114	10,33
0,153	0,115	0,133	0,823	0,094	0,055	0,631	0,155	0,748	0,172	8,25
0,159	0,118	0,134	0,822	0,098	0,057	0,632	0,156	0,746	0,173	8,22
0,212	0,142	0,178	0,767	0,137	0,071	0,659	0,202	0,679	0,229	6,49
0,215	0,138	0,180	0,769	0,138	0,069	0,667	0,205	0,684	0,231	6,67

Berechnung										
$\bar{g}'_{S1,L}$	$\bar{g}'_{S2,G}$	$\bar{g}'_{S1,S}$	$\bar{g}'_{S2,S}$	$\bar{x}'_{S1,L}$	$\bar{x}'_{S2,L}$	$\bar{t}'_{S1,L}$	$\bar{x}'_{S1,S}$	$\bar{x}'_{S2,S}$	$\bar{t}'_{S1,S}$	$\beta$
0,035	0,084	0,032	0,944	0,020	0,037	0,351	0,038	0,904	0,040	12,86
0,069	0,093	0,059	0,913	0,040	0,042	0,488	0,071	0,863	0,076	11,58
0,102	0,101	0,087	0,879	0,060	0,046	0,566	0,104	0,820	0,112	10,28
0,133	0,108	0,114	0,847	0,080	0,050	0,615	0,134	0,778	0,147	9,29
0,162	0,119	0,139	0,817	0,100	0,057	0,637	0,161	0,740	0,179	8,06
0,190	0,130	0,162	0,787	0,120	0,064	0,652	0,186	0,704	0,209	7,10
0,216	0,148	0,185	0,758	0,140	0,075	0,651	0,209	0,669	0,238	5,98

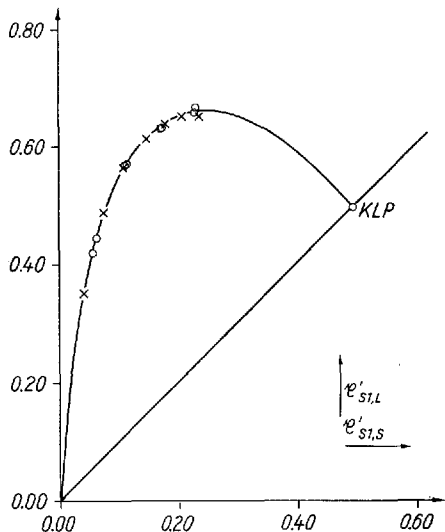


Abb. 7. Die Gleichgewichtskurve flüssig-flüssig bei 20,0°C für das System Benzol/n-Heptan/Acetonitril (S1/S2/L0) auf L0-freier Basis. —○— experimentell ermittelt; —x— vorausberechnet

werden unmittelbar aus diesen Eichkurven  $n_D^{20} = f(\bar{x}'_{S1,G})$  gewonnen. Sie sind mit einem Fehler von maximal  $|\Delta x'_{S1,G}| = 0,002$  behaftet. Der gefundene Wert von  $\bar{x}'_{S1,G}$  wird in der Binodalkurve aufgesucht, und danach werden  $\bar{x}'_{S2,G}$  und  $\bar{x}'_{L0,G}$  bestimmt. Dabei machen sich Fehler in der Festlegung der Binodalkurve bemerkbar; sie betragen im untersuchten Gebiet  $|\Delta x'_{Gj,G}| \leq 0,003$ . Der Fehler bei der Bestimmung von  $\bar{x}'_{S1,G}$  addiert sich dazu nur bei  $\bar{x}'_{S2,2}$  und  $\bar{x}'_{L0,S}$ , hat jedoch kaum Einfluß auf  $\bar{x}'_{S2,L}$  und  $\bar{x}'_{L0,S}$ . Die maximalen Fehler betragen demnach

$$\begin{aligned}
 |\Delta \bar{x}'_{L0,S}| &= 0,002 & |\Delta \bar{x}'_{S1,L}| &= 0,002 \\
 |\Delta \bar{x}'_{S2,S}| &= 0,005 & |\Delta \bar{x}'_{S2,L}| &= 0,003 \\
 |\Delta \bar{x}'_{L0,S}| &= 0,003 & |\Delta \bar{x}'_{L0,L}| &= 0,005.
 \end{aligned}$$

In den Abb. 7, 8 und 9 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen graphisch dargestellt.

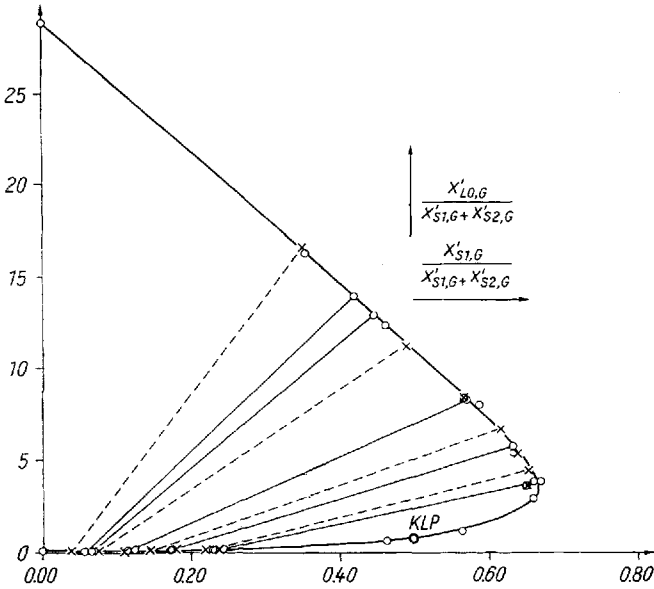


Abb. 8. Die Gleichgewichtskurve flüssig-flüssig bei 20,0 °C für das System Benzol/n-Heptan/Acetonitril im JÄNECKE-Diagramm. —○— experimentell ermittelt; —x— vorausberechnet

### Auswertung der Meßergebnisse

Kann der Gang des Aktivitätskoeffizienten und mit dessen Hilfe die Aktivität einer Komponente längs der Binodalkurve berechnet werden, so ist es ohne weiteres möglich, Konnoden anzugeben, da diese als Verbindungslinien von Punkten gleicher Aktivität erscheinen. Die für die Systeme Benzol/Acetonitril (S1/L0) und Benzol/n-Heptan (S1/S2) aus Gleichgewichtsdaten dampfförmig-flüssig sowie die für das System n-Heptan/Acetonitril (S2/L0) aus der gegenseitigen Löslichkeit gewonnenen REDLICH-KISTER-Konstanten wurden in den REDLICH-KISTER-Ansatz<sup>9)</sup>

$$\frac{\Delta^R G}{2,303 RT} \equiv Q = [A_{S1/S2} + B_{S1/S2}(x'_{S1} - x'_{S2}) + C_{S1/S2}(x'_{S1} - x'_{S2})^2 + \dots] x'_{S1} x'_{S2} \\ + [A_{S1/L0} + B_{S1/L0}(2x'_{S1} + x'_{S2} - 1) + C_{S1/L0}(2x'_{S1} + x'_{S2} - 1)^2 + \dots] \\ \times x'_{S1}(1 - x'_{S1} - x'_{S2}) \tag{6} \\ + [A_{S2/L0} + B_{S2/L0}(x'_{S1} + 2x'_{S2} - 1) + C_{S2/L0}(x'_{S1} + 2x'_{S2} - 1)^2 + \dots] \\ \times x'_{S2}(1 - x'_{S2} - x'_{S1}) + [B + C_{L0}(x'_{S1} - x'_{S2}) + C_{S2}(2x'_{S1} + x'_{S2} - 1) \\ + C_{S1}(x'_{S1} + 2x'_{S2} - 1) + \dots] \\ \times x'_{S1} x'_{S2}(1 - x'_{S1} - x'_{S2})$$

<sup>9)</sup> H. SCHUBERTH, Z. phys. Chem. **222**, 87 (1963).

bzw.

$$\lg \frac{f_{S1}}{f_{L0}} = \frac{\partial Q}{\partial x'_{S1}} ; \quad \lg \frac{f_{S2}}{f_{L0}} = \frac{\partial Q}{\partial x'_{S2}} ; \quad \lg \frac{f_{S1}}{f_{S2}} = \frac{\delta Q}{\delta x'_{S1}} - \frac{\delta Q}{\delta x'_{S2}} \quad (7)$$

für das ternäre homogene Gebiet eingesetzt. Infolge des Fehlens von Messungen im ternären Gebiet mußte auf „ternäre“ Konstante B usf., Gl. (6), verzichtet werden. Für die auf diesem Wege gewonnenen Konnoden sind in

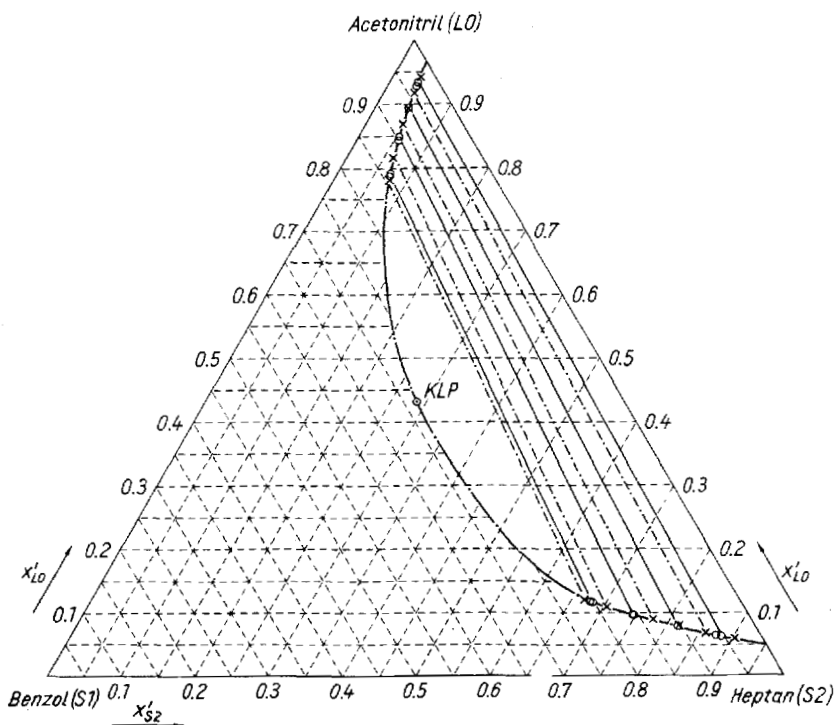


Abb. 9. Binodalkurve und Konnoden bei 20,0°C des Systems Benzol/n-Heptan/Acetonitril.  
—○— experimentell ermittelte Konnodenwerte; —x— berechnete Konnodenwerte

Tab. 5 gleichfalls die Werte angegeben. Auch in den Abb. 7, 8 und 9 sind die so ermittelten Gleichgewichtswerte eingetragen. In Abb. 10 ist die HANDSche Gerade (s. u.) dargestellt. Es zeigt sich, daß die berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte liegen. Demnach sind die aus der gegenseitigen Löslichkeit im System S2/L0 gewonnenen Konstanten in Verbindung mit dem Ansatz (6) bei Vernachlässigung „ternärer“ Konstanten hinreichend geeignet.

Die Werte für die Binodalkurve sowie die Konnodenwerte wurden zur Bestimmung des kritischen Löslichkeitspunktes nach der Methode von

TREYBAL<sup>10)</sup> verwendet. Dabei wird in das gleiche Koordinatensystem die HANDSche Gerade  $\lg \frac{x'_{S1,L}}{x'_{L0,L}} = f \left( \lg \frac{x'_{S1,S}}{x'_{S2,S}} \right)$  und die Binodalkurve in Form von  $\lg \frac{x'_{S1,L}}{x'_{L0,L}} = f \left( \lg \frac{x'_{S1,L}}{x'_{S2,L}} \right)$  (L-Zweig der Binodalkurve) sowie  $\lg \frac{x'_{S1,S}}{x'_{L0,S}} = f \left( \lg \frac{x'_{S1,S}}{x'_{S2,S}} \right)$  (S-Zweig der Binodalkurve) eingetragen. Die Gerade und die beiden Kurvenzweige schneiden sich im kritischen Punkt. Im vorliegenden Fall ergab sich:

$$(x'_{S1,S})_{Kr} = (x'_{S1,L})_{Kr} = 0,282 \pm 0,005$$

$$(x'_{S2,S})_{Kr} = (x'_{S2,L})_{Kr} = 0,285 \pm 0,010$$

$$(x'_{L0,S})_{Kr} = (x'_{L0,L})_{Kr} = 0,433 \pm 0,015.$$

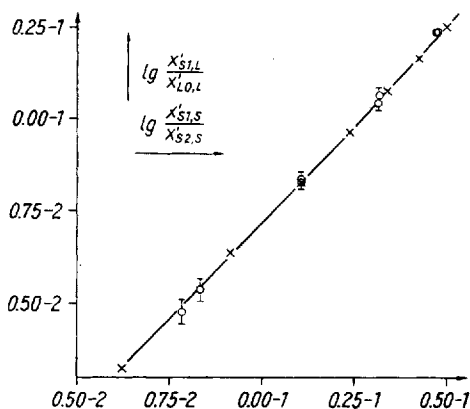


Abb. 10. HANDSche Gerade des Systems Benzol/n-Heptan/Acetonitril bei 20,0 °C. —○— experimentell ermittelte Werte mit Fehlergrenzen; —x— berechnete Werte

Zum Schluß möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. LEIBNITZ für das ständige Interesse, das er für die an seinem Institut durchgeführte Arbeit bekundete, ihren besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

<sup>10)</sup> R. E. TREYBAL, L. D. WEBER u. J. F. DALEY, Ind. Eng. Chem. **38**, 817 (1946).

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