

Untersuchungen über das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des Systems Methylenchlorid/Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff bei 45°C unter Verwendung einer gaschromatographischen Analysenmethode

Von G. RULEWICZ¹⁾, H. SCHUBERTH und E. LEIBNITZ

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen am genannten System bei einer Schnitttemperatur von 45,0°C mitgeteilt. Des weiteren wird versucht, die Konzentrationsabhängigkeit des Phasengleichgewichtes durch einen ternären MARGULES-Ansatz zu interpretieren und die von SCHUBERTH in ²⁾ dargelegte Behauptung der besseren Darstellbarkeit mit $B' = B'_{13} + B'_{23}$ gegenüber $B' = 0$ zu überprüfen. Die hinreichend konsistenten Meßergebnisse scheinen eine Bestätigung der aufgestellten Behauptung zu erbringen.

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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ auf Grund thermodynamischer Studien zu untersuchen und für entsprechende verfahrenstechnische Erwägungen eine geeignete Grundlage zu geben.

Substanzen

Zur Verwendung gelangten folgende Substanzen:

1. Methylenchlorid (nachfolgend mit 1 bezeichnet), das als technisches Produkt vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld bezogen, mit H_2SO_4 von Verunreinigungen befreit, ausgewaschen, über P_2O_5 destilliert, mit wasserfreiem K_2CO_3 am Rückfluß gekocht und schließlich durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne von etwa 80 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Phy-

¹⁾ Hinsichtlich der hier mitgeteilten experimentellen Untersuchungen siehe auch G. RULEWICZ, Diplomarbeit Math.-nat. Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1963.

²⁾ H. SCHUBERTH, Z. physik. Chem. **231**, 259 (1966).

sikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 39,9^\circ\text{C} & [^3]: 39,95^\circ\text{C}] \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4242 & [^3]: 1,4244] \\ \rho_{01}^{20} &= 1,3255 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & [^3]: 1,3255 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}] \\ P_{01}^{45} &= 910,6 \text{ Torr} & [^4]: 912,2 \text{ Torr}] \end{aligned}$$

2. Chloroform (nachfolgend mit 2 bezeichnet), das vom VEB Berlin-Chemie p. a. bezogen und, wie bei Methylenchlorid beschrieben, entsprechend gereinigt wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 61,2^\circ\text{C} & [^5]: 61,15^\circ\text{C}] \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4460 & [^5]: 1,4457, \text{extrapol.}] \\ \rho_{02}^{20} &= 1,4892 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & [^5]: 1,4892 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}] \\ P_{02}^{45} &= 433,6 \text{ Torr} & [^3]: 433,54 \text{ Torr}] \end{aligned}$$

3. Tetrachlorkohlenstoff (nachfolgend mit 3 bezeichnet), der vom VEB Feinchemie Apolda p. a. bezogen und durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne mit etwa 80 theoretischen Böden in einer uns ausreichend erscheinenden Reinheit gewonnen wurde. Physikalische Daten:

$$\begin{aligned} t_{\text{Sdp}}^{760} &= 76,7^\circ\text{C} & [^3]: 76,7^\circ\text{C}] \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4603 & [^3]: 1,4603] \\ \rho_{03}^{20} &= 1,5940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & [^3]: 1,5940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}] \\ P_{03}^{45} &= 258,8 \text{ Torr} & [^6]: 258,8 \text{ Torr}] \end{aligned}$$

Versuchsausführung

Die Vermessung der Phasengleichgewichtsdaten erfolgte unter Verwendung der von SCHUBERTH entwickelten Gleichgewichtsapparatur G 10, die nach dem dynamischen Prinzip arbeitet und deren Bau und Arbeitsweise in ⁷⁾ beschrieben ist.

Für die Analyse der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen wurde eine Gas-Chromatographie-Apparatur verwendet, die im Prinzip die gleiche war, deren sich bereits BEYER bei seinen Messungen ⁸⁾ bedient hatte. Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitszelle in Verbindung mit einem 2-mV-Kompensographen; die Proben wurden mit einem Mikrodipper nach TENNEY und HARRIS ⁹⁾ eingebracht. Nach einer Anzahl von Vorversuchen wurden die günstigsten Trenneigenschaften für die nachfolgend beschriebene Trennsäule gefunden:

Säulenlänge:	140 cm
Säulendurchmesser:	0,6 cm
Trägermaterial:	Sterchamol
Stationäre Phase:	Paraffinöl mit Spuren Stearinsäure; 25% Anteil am Gesamtgewicht der Säulenfüllung
Mobile Phase:	Wasserstoff

³⁾ J. TIMMERMANS, *Physico-Chemical Constants*, New York, 1950.

⁴⁾ E. A. MOELWYN-HUGHES und R. W. MISSEN, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 607 (1957).

⁵⁾ A. WEISSBERGER, *Organic Solvents*, New York, 1955.

⁶⁾ *Austr. Journ. Chem.* **10**, 423 (1957).

⁷⁾ H. SCHUBERTH, *Z. Chem.* **1**, 312 (1961).

⁸⁾ W. BEYER, H. SCHUBERTH u. E. LEIBNITZ, *J. prakt. Chem.* **27**, 276 (1965).

⁹⁾ H. M. TENNEY u. I. R. HARRIS, *Analyt. Chem.* **29**, 317 (1957).

Bei Verwendung einer derartigen Säule hatte die gas-chromatographische Apparatur folgende Betriebsdaten:

Druck am Säuleneingang:	0,30 atm
Schleppgasmenge:	60 ml · min ⁻¹
Arbeitstemperatur:	55 °C
Zellenheizstrom:	je nach System 150 bis 210 mA
Zellenempfindlichkeit:	1:5
Papiergeschwindigkeit:	60 mm · h ⁻¹
Probenmenge:	0,004 ml
Analysendauer:	< 15 min.

Die quantitative Auswertung der gewonnenen Gaschromatogramme erfolgte in der gleichen Weise wie bei BEYER⁸⁾ beschrieben durch Eichung der Apparatur mit Modellgemischen aus den reinen Komponenten. Ist

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

dann liefern die Funktionen

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

zwei Kurvenscharen, mit deren Hilfe die quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Ausmessen der Peakhöhen h_k vorgenommen werden kann. Auf Grund der unveränderten Arbeitsbedingungen betragen die Retentionszeiten τ_{Rk}

$$\tau_{R1} : \tau_{R2} : \tau_{R3} = 14,5 : 7,5 : 3,0.$$

Die binären Systeme Methylenchlorid/Chloroform (1/2), Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff (1/3) und Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (2/3)

In den Tab. 1, 2 und 3 sind in den ersten drei Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 45,0^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen festgehalten. Daraus können formale Aktivitätskoeffizienten

$$\bar{f}_k = \frac{\bar{x}'_k \cdot P}{x_k \cdot P_{0k}} \quad (2)$$

gebildet werden. Die wahren Aktivitätskoeffizienten \bar{f}'_k erhält man bei Berücksichtigung der Realgaskorrektur \bar{z}_k gemäß

$$\bar{f}'_k = \bar{f}_k \cdot \bar{z}_k \quad (3a)$$

oder genähert

$$\lg \bar{f}'_k = \lg \bar{f}_k + \lg \bar{z}_k \approx \lg \bar{f}_k + 0,4343 \frac{\bar{V}'_{0k} - \bar{B}_{0k}}{RT} (P_{0k} - \bar{P}). \quad (3b)$$

Im vorliegenden Fall wurden die Molvolumina der reinen Flüssigkeiten gemäß

$$\bar{V}'_{0k} = \frac{M_{0k}}{\rho'_{0k}} \quad (4)$$

Tabelle 1

Werte des Phasengleichgewichts Dampf-Flüssigkeit für das binäre System Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff (1/3) bei $t = 45,0^\circ\text{C}$

x_1'	x_1''	P	$^{(10)}\bar{Q}'_{13}$	\hat{P}	\hat{x}_1''	P	x_1''	$^{(10)}\bar{Q}'_{13}$
0,000	0,000	258,8	0,000	258,8	0,000	258,8	0,000	0,000
0,025	0,117	285,5	0,003	(285,6)	(0,116)	(284,2)	(0,110)	(0,004)
0,050	0,211	310,5	0,005	311,2	0,209	308,8	0,200	0,007
0,100	0,352	358,0	0,011	359,5	0,350	355,4	0,337	0,014
0,150	0,454	404,0	0,018	404,2	0,451	398,9	0,438	0,020
0,200	0,534	444,5	0,020	445,6	0,528	439,5	0,516	0,025
0,250	0,594	481,9	0,024	484,3	0,589	478,1	0,578	0,030
0,300	0,643	518,0	0,028	520,5	0,639	514,3	0,629	0,034
0,350	0,685	552,0	0,031	554,4	0,682	548,3	0,672	0,037
0,400	0,722	585,0	0,034	586,8	0,718	581,1	0,710	0,039
0,450	0,753	616,2	0,036	617,6	0,750	612,1	0,743	0,040
0,500	0,780	644,8	0,038	646,9	0,779	642,1	0,773	0,041
0,550	0,807	673,3	0,037	675,2	0,806	671,1	0,800	0,041
0,600	0,830	700,5	0,037	703,0	0,830	699,1	0,825	0,039
0,650	0,851	726,5	0,036	729,9	0,853	726,6	0,849	0,037
0,700	0,872	752,9	0,034	756,0	0,875	753,2	0,872	0,035
0,750	0,893	779,1	0,031	781,9	0,896	779,8	0,893	0,031
0,800	0,916	805,2	0,025	807,9	0,917	805,9	0,915	0,027
0,850	0,938	831,2	0,019	833,0	0,938	831,9	0,936	0,021
0,900	0,959	858,0	0,014	858,7	0,958	858,1	0,957	0,015
0,920	0,967	868,0	0,011	(869,5)	(0,966)	(868,6)	(0,965)	(0,012)
0,950	0,979	884,0	0,007	884,6	0,979	884,3	0,978	0,008
0,970	0,987	894,5	0,005	(895,1)	(0,987)	(894,8)	(0,987)	(0,005)
1,000	1,000	910,6	0,000	910,6	1,000	910,6	1,000	0,000

aus den Dichten ρ'_{0k} dieser Flüssigkeiten bei 45°C auf Grund extrapolierter Literaturwerte³⁾ und den zugehörigen Molmassen näherungsweise berechnet sowie die zweiten Virialkoeffizienten \bar{B}_{0k} an Hand geeigneter Literaturangaben^{10) 11)} abgeschätzt. Es ergab sich

$$\bar{B}_{01} \approx -750 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \bar{V}'_{01} \approx 66 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \frac{\lg \bar{z}_1}{P_{01} - \bar{P}} \approx -0,0000179,$$

$$\bar{B}_{02} \approx -1050 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \bar{V}'_{02} \approx 83 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \frac{\lg \bar{z}_2}{P_{02} - \bar{P}} \approx -0,0000248,$$

$$\bar{B}_{03} \approx -1400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \bar{V}'_{03} \approx 99 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \frac{\lg \bar{z}_3}{P_{03} - \bar{P}} \approx -0,0000328.$$

Spalte 4 beinhaltet die gemäß

$$^{(10)}\bar{Q}' \equiv 0,4343 \cdot \frac{\Delta^E \bar{G}'}{RT} = \sum x_k' \lg f_k' \quad (5)$$

¹⁰⁾ P. G. T. FOGG, P. A. HANKS u. J. D. LAMBERT, Proc. Roy. Soc. London **219**, 490 (1953).

¹¹⁾ P. G. FRANCIS u. M. L. MCGLASHAN, Trans. Faraday Soc. **51**, 593 (1955).

Tabelle 2

Werte des Phasengleichgewichts Dampf—Flüssigkeit für das binäre System Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (2/3) bei $t = 45,0^\circ\text{C}$

x_2'	\bar{x}_2''	\bar{P}	$^{(10)}\bar{Q}'_{23}$	\hat{P}	\hat{x}_2''	P	x_2''	$^{(10)}Q'_{23}$
0,000	0,000	258,8	0,000	258,8	0,000	258,8	0,000	0,000
0,025	0,046	264,8	0,002	(264,3)	(0,045)	(264,2)	(0,044)	(0,001)
0,050	0,088	270,8	0,004	269,6	0,088	269,4	0,086	0,002
0,100	0,169	282,5	0,007	280,3	0,169	280,0	0,166	0,004
0,150	0,244	294,0	0,010	290,8	0,243	290,3	0,240	0,005
0,200	0,312	304,5	0,011	301,2	0,311	300,6	0,308	0,007
0,250	0,374	314,4	0,011	311,4	0,374	310,7	0,371	0,008
0,300	0,432	324,3	0,014	321,1	0,433	320,7	0,430	0,010
0,350	0,490	333,6	0,014	330,9	0,487	330,3	0,485	0,011
0,400	0,539	342,3	0,014	340,3	0,538	340,0	0,536	0,012
0,450	0,587	351,3	0,015	349,3	0,585	349,2	0,583	0,013
0,500	0,630	359,7	0,015	358,3	0,630	358,0	0,628	0,014
0,550	0,674	368,3	0,015	366,9	0,673	366,8	0,671	0,014
0,600	0,714	376,6	0,015	375,3	0,713	375,1	0,712	0,014
0,650	0,755	384,4	0,014	383,3	0,752	383,5	0,750	0,014
0,700	0,792	392,0	0,013	391,1	0,789	391,4	0,788	0,013
0,750	0,829	399,0	0,011	399,0	0,826	398,9	0,824	0,012
0,800	0,864	405,8	0,009	406,1	0,861	406,3	0,860	0,010
0,850	0,899	412,7	0,007	413,0	0,897	413,5	0,895	0,009
0,900	0,933	419,7	0,005	420,2	0,931	420,6	0,930	0,006
0,920	0,947	422,3	0,004	(422,8)	(0,944)	(423,1)	(0,944)	(0,005)
0,950	0,965	426,7	0,003	427,2	0,965	427,2	0,965	0,003
0,970	0,979	429,3	0,002	(429,6)	(0,979)	(429,8)	(0,979)	(0,002)
1,000	1,000	433,6	0,000	433,6	1,000	433,6	1,000	0,000

aus den experimentellen Werten berechnete dimensionslose freie Zusatzenthalpie. Legt man dem Verlauf der beiden Aktivitätskoeffizienten \bar{f}'_k in jedem der drei binären Systeme einen MARGULES-Ansatz zugrunde:

$$\lg f'_1 = [^{(10)}A'_{11} + ^{(10)}B'_{11}(4x'_1 - 1)](1 - x'_1)^2, \quad (6a)$$

$$\lg f'_2 = [^{(10)}A'_{11} + ^{(10)}B'_{11}(4x'_1 - 3)]x_1'^2, \quad (6b)$$

so lassen sich die optimalen Konstanten $^{(10)}A'_{11}$ und $^{(10)}B'_{11}$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

$$[vv] = \sum_{(x')} (\lg \bar{f}'_k - \lg f'_k)^2 = \text{Min für } k = i, j \quad (7)$$

finden: Zunächst bilden

$$\frac{\partial [vv]}{\partial ^{(10)}A'_{11}} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial [vv]}{\partial ^{(10)}B'_{11}} = 0 \quad (8)$$

Tabelle 3

Werte des Phasengleichgewichts Dampf-Flüssigkeit für das binäre System Methylenchlorid/Chloroform (1/2) bei $t = 45,0^\circ\text{C}$

x_1'	\bar{x}_1''	\bar{P}	$^{(10)}\bar{Q}'_{12}$	\hat{P}	\hat{x}_1''	P	x_1''	$^{(10)}Q'_{12}$
0,000	0,000	433,6	0,000	433,6	0,000	433,6	0,000	0,000
0,025	0,057	447,5	0,000	(448,8)	(0,053)	(448,4)	(0,051)	(0,000)
0,050	0,106	460,7	0,001	459,0	0,103	458,4	0,100	0,001
0,100	0,196	485,3	0,001	484,4	0,194	482,8	0,189	0,001
0,150	0,276	509,2	0,001	509,3	0,275	507,5	0,270	0,001
0,200	0,349	532,5	0,001	534,1	0,349	531,7	0,344	0,002
0,250	0,416	556,0	0,000	558,5	0,416	556,2	0,411	0,002
0,300	0,478	580,3	0,001	582,5	0,477	580,4	0,472	0,002
0,350	0,532	603,6	0,001	606,4	0,533	604,5	0,528	0,003
0,400	0,584	626,7	0,001	630,6	0,585	628,5	0,580	0,003
0,450	0,634	650,0	0,001	654,3	0,633	652,7	0,628	0,003
0,500	0,676	672,8	0,000	677,9	0,677	676,4	0,673	0,003
0,550	0,718	696,0	0,000	701,2	0,718	700,2	0,715	0,003
0,600	0,757	719,6	0,000	724,9	0,757	723,8	0,757	0,003
0,650	0,794	742,9	0,000	748,5	0,794	747,5	0,791	0,003
0,700	0,828	766,7	0,000	771,7	0,828	770,9	0,826	0,003
0,750	0,860	790,7	0,000	795,0	0,861	794,4	0,858	0,003
0,800	0,891	814,6	0,000	817,9	0,892	817,6	0,889	0,002
0,850	0,920	838,6	0,001	841,1	0,921	840,9	0,919	0,002
0,900	0,947	862,3	0,000	864,3	0,948	864,2	0,947	0,001
0,920	0,958	872,0	0,001	(873,7)	(0,959)	(873,5)	(0,958)	(0,001)
0,950	0,974	886,3	0,000	887,5	0,975	887,4	0,974	0,001
0,970	0,984	896,3	0,001	(896,7)	(0,985)	(896,7)	(0,985)	(0,000)
1,000	1,000	910,6	0,000	910,6	1,000	910,6	1,000	0,000

zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten $^{(10)}A'_{ij}$ und $^{(10)}B'_{ij}$, die im Fall der gewählten Komponente $k = i$ die Lösungen

$$^{(10)}A'_{ij(i)} = \frac{\sum \lg \bar{f}_i'(1-x_1')^2 \cdot \sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)^2 - \sum \lg \bar{f}_i'(1-x_1')^2(4x_1'-1) \cdot \sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)}{\sum (1-x_1')^4 \cdot \sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)^2 - [\sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)]^2} \quad (9)$$

$$^{(10)}B'_{ij(i)} = \frac{\sum \lg \bar{f}_i'(1-x_1')^2(4x_1'-1) \cdot \sum (1-x_1')^4 - \sum \lg \bar{f}_i'(1-x_1')^2 \cdot \sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)}{\sum (1-x_1')^4 \cdot \sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)^2 - [\sum (1-x_1')^4(4x_1'-1)]^2}$$

und im Fall der gewählten Komponente $k = j$ die Lösungen

$$^{(10)}A'_{ij(j)} = \frac{\sum \lg \bar{f}_j' x_1'^2 \cdot \sum x_1'^4(4x_1'-3)^2 - \sum \lg \bar{f}_j' x_1'^2(4x_1'-3) \cdot \sum x_1'^4(4x_1'-3)}{\sum x_1'^4 \cdot \sum x_1'^4(4x_1'-3)^2 - [\sum x_1'^4(4x_1'-3)]^2} \quad (10)$$

$$^{(10)}B'_{ij(j)} = \frac{\sum \lg \bar{f}_j' x_1'^2(4x_1'-3) \cdot \sum x_1'^4 - \sum \lg \bar{f}_j' x_1'^2 \cdot \sum x_1'^4(4x_1'-3)}{\sum x_1'^4 \cdot \sum x_1'^4(4x_1'-3)^2 - [\sum x_1'^4(4x_1'-3)]^2}$$

besitzen. Wählt man äquidistante Abstände in den Konzentrationen, etwa jeweils um 0,05 Einheiten im Molenbruch fortschreitend, so vereinfachen sich die Gln. (9) und (10) zu

$${}^{(10)}A'_{ij(i)} = \frac{1,264165 \cdot \sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2 + 0,866636 \cdot \sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2(4x_i - 1)}{3,69458369}, \quad (11)$$

$${}^{(10)}B'_{ij(i)} = \frac{3,51666250 \cdot \sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2(4x'_i - 1) + 0,866636 \cdot \sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2}{3,69458369}$$

und

$${}^{(10)}A'_{ij(j)} = \frac{1,264165 \cdot \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2 - 0,866636 \cdot \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2(4x'_i - 3)}{3,69458369}, \quad (12)$$

$${}^{(10)}B'_{ij(j)} = \frac{3,51666250 \cdot \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2(4x'_i - 3) - 0,866636 \cdot \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2}{3,69458369}.$$

Falls die so ermittelten Konstanten jeweils für $k = i$ und $k = j$ nicht übereinstimmen, empfiehlt sich für die Interpretation durch einen MARGULES-Ansatz die Annahme des arithmetischen Mittels der Konstanten:

$$\begin{aligned} {}^{(10)}A'_{ij(i)} &= \frac{{}^{(10)}A'_{ij(i)} + {}^{(10)}A'_{ij(j)}}{2} \\ &= 0,17108355 [\sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2 + \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2] \\ &\quad + 0,11728466 [\sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2(4x'_i - 1) - \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2(4x'_i - 3)] \end{aligned} \quad (13)$$

und

$$\begin{aligned} {}^{(10)}B'_{ij} &= \frac{{}^{(10)}B'_{ij(i)} + {}^{(10)}B'_{ij(j)}}{2} \\ &= 0,47592135 [\sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2(4x'_i - 1) + \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2(4x'_i - 3)] \\ &\quad + 0,11728466 [\sum \lg \bar{f}'_i(1 - x'_i)^2 - \sum \lg \bar{f}'_j x'_i{}^2]. \end{aligned} \quad (14)$$

Das gleiche Verfahren kann man übrigens auch zur Ermittlung der optimalen Konstanten ${}^{(10)}A_{ij}$ und ${}^{(10)}B_{ij}$ im Hinblick auf den Verlauf von f_k unter Verwendung eines formal analogen Ansatzes

$$\lg \hat{f}_i = [{}^{(10)}A_{ij} + {}^{(10)}B_{ij}(4x'_i - 1)](1 - x'_i)^2 \quad (15a)$$

$$\lg \hat{f}_j = [{}^{(10)}A_{ij} + {}^{(10)}B_{ij}(4x'_i - 3)]x'_i{}^2 \quad (15b)$$

anwenden. Die hiermit gewinnbaren Werte \hat{P} und \hat{x}'' sind in den Spalten 5 und 6 angeführt. Mit ihnen lassen sich neue Realgaskorrekturen \hat{z}_k berechnen, die gemäß

$$f_k = \frac{\hat{f}_k}{\hat{z}_k} = \frac{P_k}{x'_k P_{0k}} \quad (16)$$

abermals auf Aktivitätskoeffizienten f_k führen, wodurch eine Rückrechnung der Druck- und Dampfkonzentrationswerte auf Grund der Formeln

$$P = \sum_k P_k; \quad x''_k = \frac{P_k}{P} \quad (17)$$

möglich ist. Die so ermittelten P - und x'' -Werte sind in den Spalten 7 und 8 angeführt und erlauben ebenso wie die durch

$${}^{(10)}Q'_{ij} = [{}^{(10)}A'_{ij} + {}^{(10)}B'_{ij}(x'_i - x'_j)]x'_i x'_j \quad (18)$$

berechneten und in Spalte 9 angeführten dimensionslosen freien Zusatzenthalpien im Vergleich mit den Spalten 3, 2 und 4 einen Schluß auf die Qualität des verwendeten MARGULES-Ansatzes. In den vorliegenden Fällen ergab sich

$$\begin{aligned}
 {}^{(10)}A_{13} &= 0,1742 & {}^{(10)}B_{13} &= 0,0027 \\
 {}^{(10)}A_{23} &= 0,0556 & {}^{(10)}B_{23} &= 0,0154 \\
 {}^{(10)}A_{12} &= 0,0155 & {}^{(10)}B_{12} &= -0,0019
 \end{aligned}$$

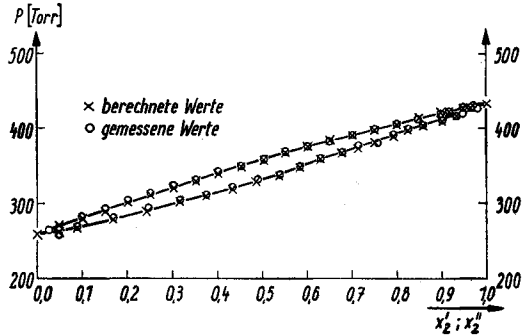


Abb. 1. Dampfdruckdiagramm des Systems $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ für $t = 45,0^\circ\text{C}$

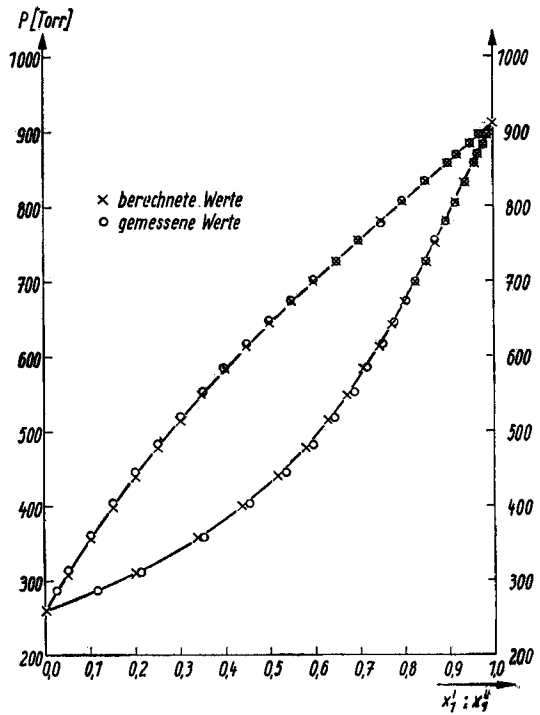


Abb. 2. Dampfdruckdiagramm des Systems $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ für $t = 45,0^\circ\text{C}$

bzw.

$${}^{(10)}A'_{13} = 0,1629 \quad {}^{(10)}B'_{13} = 0,0056$$

$${}^{(10)}A'_{23} = 0,0539 \quad {}^{(10)}B'_{23} = 0,0183$$

$${}^{(10)}A'_{12} = 0,0134 \quad {}^{(10)}B'_{12} = 0,0035;$$

die erstgenannten Werte sind somit die aus den experimentellen Meßdaten gewonnenen MARGULES-Konstanten ohne Berücksichtigung der Realgaskorrektur, die zuletzt genannten Werte die MARGULES-Konstanten mit Berücksichtigung der Realgaskorrektur.

Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen abschließend die Konzentrationsabhängigkeit der entsprechenden Dampfdrücke in den üblichen Diagrammdarstellungen.

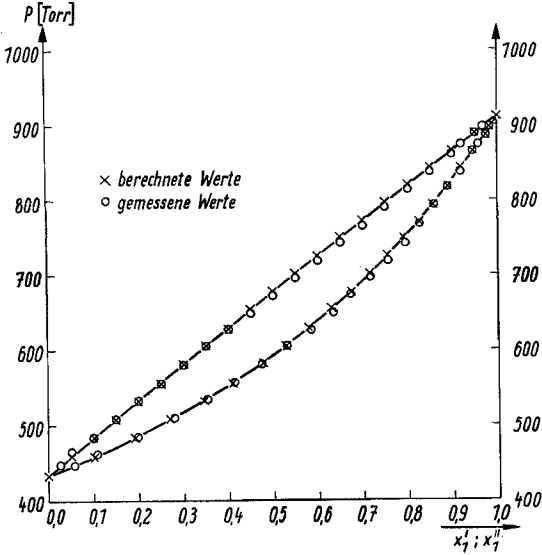


Abb. 3. Dampfdruckdiagramm des Systems $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ für $t = 45,0^\circ\text{C}$

Das ternäre System Methylenchlorid/Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (1/2/3)

Tab. 4 enthält wieder in den ersten fünf Spalten die experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der bei $t = 45,0^\circ\text{C}$ durchgeführten Messungen. Sie erlauben den Vergleich mit theoretisch ermittelten Werten, die sich bei Kenntnis des Verhaltens der jeweiligen binären Systeme auf Grund der Beziehung

$$\begin{aligned} Q' = & [A'_{12} + B'_{12}(x'_1 - x'_2)] x'_1 x'_2 \\ & + [A'_{13} + B'_{13}(2x'_1 + x'_2 - 1)] x'_1(1 - x'_1 - x'_2) \\ & + [A'_{23} + B'_{23}(x'_1 + 2x'_2 - 1)] x'_2(1 - x'_1 - x'_2) \\ & + B' x'_1 x'_2(1 - x'_1 - x'_2) \end{aligned} \quad (19)$$

berechnen lassen. Hierbei kann zugleich erneut geprüft werden, ob die theoretische Berechnung mit

$$B' = B'_{13} + B'_{23} \quad (20)$$

gemäß SCHUBERTH²⁾ sich geeigneter für eine Interpretation der experimentell gefundenen Phasengleichgewichtsdaten erweist als die sonst in der Verfahrenstechnik übliche Näherung mit

$$B' = 0. \quad (21)$$

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Beziehung (20), wie sie in ²⁾ dargelegt wurden, sind hier jedenfalls gegeben, wie ein Blick auf obige MARGULES-Konstanten zeigt.

Man erhält zunächst, wie ebenfalls in ²⁾ wiedergegeben, für die Aktivitätskoeffizienten bei Annahme der Gültigkeit von (21)

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_3 &= 0,1661 x_1'^2 + 0,1781 x_1' x_2' + 0,0094 x_2'^2 \\ &+ 0,0108 x_1'^3 + 0,0508 x_1'^2 x_2' + 0,0940 x_1' x_2'^2 + 0,0616 x_2'^3 \end{aligned} \quad (22a)$$

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_1 &= \lg \hat{f}_3 + 0,1715 - 0,3322 x_1' - 0,1781 x_2' \\ &- 0,0162 x_1'^2 - 0,0508 x_1' x_2' - 0,0470 x_2'^2 \end{aligned} \quad (22b)$$

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_2 &= \lg \hat{f}_3 + 0,0402 - 0,1781 x_1' - 0,0188 x_2' \\ &0,0254 x_1'^2 - 0,0940 x_1' x_2' - 0,0924 x_2'^2 \end{aligned} \quad (22c)$$

und

$$\begin{aligned} \lg f'_3 &= 0,1461 x_1'^2 + 0,1556 x_1' x_2' - 0,0010 x_2'^2 \\ &+ 0,0224 x_1'^3 + 0,0632 x_1'^2 x_2' + 0,1280 x_1' x_2'^2 + 0,0732 x_2'^3 \end{aligned} \quad (23a)$$

$$\begin{aligned} \lg f'_1 &= \lg f'_3 + 0,1573 - 0,2922 x_1' - 0,1556 x_2' \\ &- 0,0336 x_1'^2 - 0,0632 x_1' x_2' - 0,0640 x_2'^2 \end{aligned} \quad (23b)$$

$$\begin{aligned} \lg f'_2 &= \lg f'_3 + 0,0356 - 0,1556 x_1' + 0,0020 x_2' \\ &- 0,0316 x_1'^2 - 0,1280 x_1' x_2' - 0,1098 x_2'^2 \end{aligned} \quad (23c)$$

bzw. bei Annahme der Gültigkeit von (20)

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_3 &= 0,1661 x_1'^2 + 0,1600 x_1' x_2' + 0,0094 x_2'^2 \\ &+ 0,0108 x_1'^3 + 0,0870 x_1'^2 x_2' + 0,1302 x_1' x_2'^2 + 0,0616 x_2'^3 \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_1 &= \lg \hat{f}_3 + 0,1715 - 0,3322 x_1' - 0,1600 x_2' \\ &- 0,0162 x_1'^2 - 0,0870 x_1' x_2' - 0,0651 x_2'^2 \end{aligned} \quad (24b)$$

$$\begin{aligned} \lg \hat{f}_2 &= \lg \hat{f}_3 + 0,0402 - 0,1600 x_1' - 0,0188 x_2' \\ &- 0,0435 x_1'^2 - 0,1302 x_1' x_2' - 0,0924 x_2'^2 \end{aligned} \quad (24c)$$

und

$$\begin{aligned} \lg f'_3 &= 0,1461 x_1'^2 + 0,1317 x_1' x_2' - 0,0010 x_2'^2 \\ &+ 0,0224 x_1'^3 + 0,1110 x_1'^2 x_2' + 0,1758 x_1' x_2'^2 + 0,0732 x_2'^3 \end{aligned} \quad (25a)$$

$$\begin{aligned} \lg f'_1 &= \lg f'_3 + 0,1573 - 0,2922 x_1' - 0,1317 x_2' \\ &- 0,0336 x_1'^2 - 0,1110 x_1' x_2' - 0,0879 x_2'^2 \end{aligned} \quad (25b)$$

$$\begin{aligned} \lg f'_2 &= \lg f'_3 + 0,0356 - 0,1317 x_1' + 0,0020 x_2' \\ &- 0,0555 x_1'^2 - 0,1758 x_1' x_2' - 0,1098 x_2'^2 \end{aligned} \quad (25c)$$

Dabei liegen den Beziehungen (22) und (24) die oben ermittelten Zahlenwerte für die A_{ij} und B_{ij} sowie den Beziehungen (23) und (25) die oben ermittelten Zahlenwerte für die A'_{ij} und B'_{ij} zugrunde. Die \hat{f}_k -Werte ermöglichen zunächst gemäß

$$\hat{f}_k = \frac{\hat{x}_k \hat{P}}{x_k P_{0k}} \quad (26)$$

Tabelle 4
 Werte des Phasengleichgewichts Dampf—Flüssigkeit für das ternäre System
 Methylenchlorid/Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (1/2/3) bei $t = 45,0^\circ\text{C}$

x_1'	x_2'	x_1''	x_3''	\bar{P}	$x_1', B' = 0$	$x_2', B' = 0$	$P_{B' = 0}$	$x_1', B' \neq 0$	$x_2', B' \neq 0$	$P_{B' \neq 0}$
0,024	0,046	0,105	0,075	292,5	0,102	0,073	292,4	0,102	0,073	292,5
0,066	0,040	0,251	0,052	333,3	0,240	0,055	331,2	0,241	0,055	331,4
0,257	0,016	0,594	0,014	489,4	0,581	0,014	484,9	0,581	0,015	485,0
0,421	0,016	0,738	0,012	608,7	0,720	0,011	595,2	0,720	0,012	595,7
0,033	0,095	0,144	0,142	313,8	0,128	0,141	310,7	0,128	0,141	310,8
0,123	0,076	0,382	0,088	390,5	0,366	0,089	387,4	0,367	0,089	387,9
0,301	0,052	0,625	0,043	524,6	0,615	0,043	519,6	0,615	0,044	520,2
0,567	0,027	0,802	0,017	684,9	0,803	0,017	682,4	0,803	0,017	682,5
0,882	0,010	0,945	0,006	854,8	0,948	0,005	849,5	0,948	0,005	849,6
0,031	0,210	0,123	0,278	331,4	0,108	0,292	330,7	0,109	0,292	331,1
0,101	0,184	0,290	0,214	392,6	0,294	0,215	386,1	0,296	0,216	386,8
0,206	0,161	0,492	0,148	465,3	0,477	0,154	464,2	0,478	0,154	465,1
0,385	0,116	0,671	0,086	576,3	0,668	0,086	580,7	0,668	0,087	581,2
0,501	0,086	0,754	0,061	646,7	0,753	0,057	648,1	0,752	0,058	650,5
0,707	0,047	0,869	0,030	762,3	0,866	0,027	759,5	0,866	0,027	759,7
0,800	0,033	0,905	0,027	811,9	0,910	0,018	807,7	0,910	0,018	807,8
0,147	0,252	0,386	0,255	445,2	0,365	0,260	432,1	0,366	0,260	433,4
0,259	0,219	0,543	0,183	512,7	0,525	0,189	508,0	0,526	0,190	509,2
0,428	0,160	0,694	0,113	611,9	0,688	0,114	610,2	0,688	0,114	611,1
0,612	0,103	0,808	0,066	711,6	0,810	0,063	711,2	0,810	0,063	711,7
0,751	0,064	0,880	0,040	782,3	0,884	0,036	783,9	0,883	0,036	783,5
0,888	0,048	0,912	0,034	830,7	0,925	0,026	828,6	0,924	0,026	828,8
0,030	0,392	0,097	0,490	366,7	0,089	0,489	362,9	0,090	0,488	363,5
0,119	0,352	0,292	0,372	429,0	0,294	0,369	425,1	0,296	0,368	426,2
0,271	0,293	0,513	0,249	526,2	0,520	0,245	523,4	0,520	0,245	524,8
0,439	0,210	0,680	0,146	623,1	0,684	0,147	620,7	0,684	0,147	621,6
0,617	0,143	0,808	0,086	715,7	0,805	0,087	716,5	0,804	0,087	716,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

x'_1	x'_2	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{P}	$x''_{1,B'=0}$	$x''_{2,B'=0}$	$P_{B'=0}$	$x'_{1,B' \neq 0}$	$x'_{2,B' \neq 0}$	$P_{B' \neq 0}$
0,762	0,088	0,879	0,051	787,6	0,885	0,049	790,9	0,885	0,049	790,5
0,833	0,062	0,907	0,043	824,3	0,921	0,034	826,4	0,921	0,034	826,6
0,027	0,493	0,083	0,577	381,1	0,074	0,585	377,7	0,075	0,584	378,1
0,074	0,462	0,192	0,507	410,9	0,187	0,504	408,0	0,189	0,504	408,9
0,181	0,403	0,390	0,373	479,6	0,383	0,373	475,5	0,384	0,372	477,0
0,348	0,325	0,580	0,242	577,1	0,586	0,246	575,0	0,586	0,246	576,0
0,569	0,214	0,772	0,133	696,3	0,766	0,134	694,4	0,765	0,135	695,0
0,711	0,149	0,855	0,084	766,8	0,852	0,085	767,5	0,851	0,086	767,2
0,815	0,087	0,912	0,048	817,3	0,909	0,047	818,4	0,909	0,048	818,6
0,025	0,591	0,080	0,660	394,6	0,064	0,669	392,2	0,065	0,668	392,5
0,091	0,541	0,215	0,554	432,1	0,211	0,553	431,7	0,212	0,552	432,5
0,252	0,447	0,477	0,367	526,6	0,463	0,370	527,0	0,464	0,370	528,3
0,401	0,356	0,614	0,260	607,0	0,624	0,254	609,4	0,624	0,254	610,2
0,587	0,241	0,770	0,147	701,7	0,771	0,149	705,7	0,770	0,150	706,3
0,743	0,150	0,868	0,084	777,8	0,867	0,085	783,9	0,867	0,085	784,4
0,022	0,678	0,068	0,729	407,5	0,053	0,740	403,2	0,054	0,740	403,5
0,214	0,546	0,410	0,462	517,9	0,399	0,464	513,2	0,399	0,463	514,2
0,376	0,433	0,593	0,313	598,0	0,588	0,314	600,6	0,588	0,314	601,3
0,560	0,305	0,748	0,187	696,3	0,744	0,192	694,9	0,743	0,192	695,6
0,787	0,142	0,883	0,086	800,4	0,889	0,079	807,2	0,889	0,079	807,4
0,854	0,099	0,918	0,061	837,1	0,926	0,053	840,0	0,926	0,053	840,5
0,018	0,780	0,050	0,824	420,5	0,041	0,820	415,5	0,041	0,820	415,6
0,134	0,689	0,279	0,624	482,4	0,264	0,627	479,0	0,265	0,626	479,7
0,344	0,529	0,546	0,391	589,6	0,541	0,391	590,2	0,542	0,390	591,1
0,608	0,320	0,778	0,190	718,8	0,770	0,196	722,4	0,770	0,196	722,9
0,757	0,198	0,874	0,107	788,5	0,868	0,111	794,8	0,868	0,112	794,5
0,815	0,146	0,897	0,084	814,7	0,902	0,080	822,3	0,902	0,080	822,4
0,017	0,882	0,054	0,886	430,4	0,037	0,893	428,9	0,037	0,893	429,0
0,199	0,725	0,374	0,586	529,0	0,351	0,603	523,3	0,352	0,603	523,8
0,548	0,409	0,728	0,251	695,5	0,720	0,259	696,2	0,719	0,260	696,0
0,728	0,244	0,837	0,149	780,6	0,847	0,140	782,2	0,847	0,140	782,4

die Ermittlung von \hat{P} - und \hat{x}'_k -Werten, die wieder als Näherungsgrößen der wirklichen P- und x'_k -Werte aufgefaßt werden können, jedoch sicherlich für eine genäherte Berechnung der Realgaskorrekturen gemäß

$$\lg \hat{z}_k = 0,4343 \frac{\bar{V}'_{ok} - \bar{B}_{ok}}{RT} (P_{ok} - \hat{P}) \quad (27)$$

gut brauchbar sind. Mit ihrer Hilfe können dann, wie im Zusammenhang mit (16) und (17) im Fall der binären Systeme gezeigt, bei Verwendung der f'_k -Werte die theoretischen P- und x'_k -Werte ermittelt werden. Tab. 4 enthält in den Spalten 6, 7 und 8 die so unter der Voraussetzung (21) gewonnenen Werte, entsprechend in den Spalten 9, 10 und 11 die Werte bei Gültigkeit der Voraussetzung (20). Zugleich bringen die Abb. 4 und 5 den Verlauf des Kon-

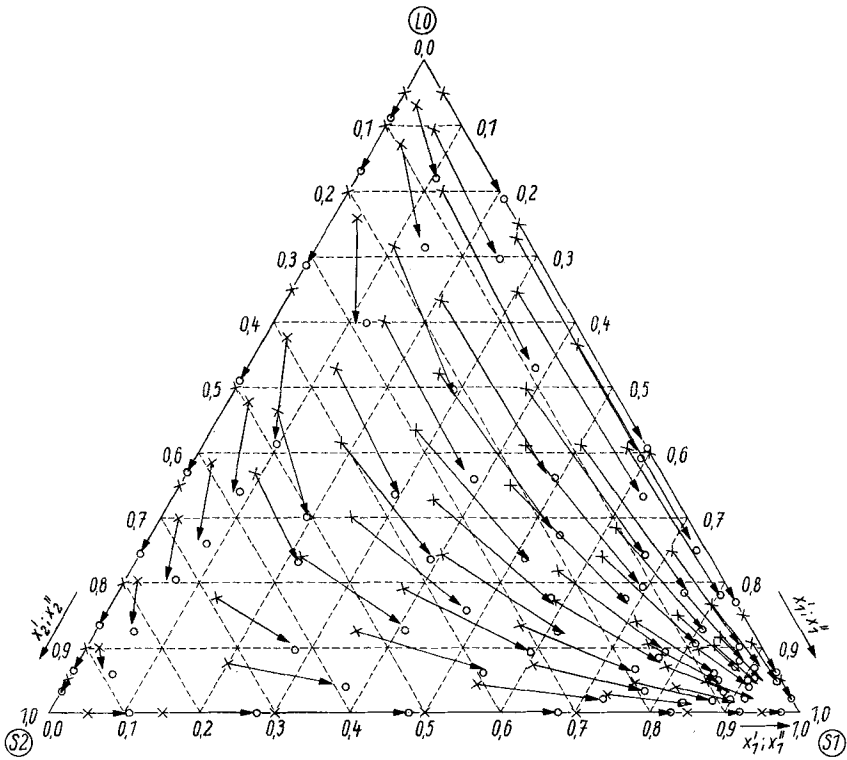


Abb. 4. Konnodenfeld des Systems $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ für $t = 45,0^\circ\text{C}$; mit $B' = B'_{13} + B'_{23}$ vorausberechnete Werte nach dem ternären MARGULESSchen Ansatz unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur in 1. Näherung. Konnodenfußpunkt: Zusammensetzung der flüssigen Phase; Konnodenendpunkt: Zusammensetzung der koexistenten Dampfphase; Kreise: experimentell ermittelte Zusammensetzung der Dampfphase

nodenfeldes und den Verlauf der zugehörigen Flüssigkeits- und Dampf-Isobaren im Dreieckskoordinatensystem zum Ausdruck, wie sie sich bei Zugrundelegung der Aktivitätskoeffizienten gemäß (24) und (25) unter Berücksichtigung der Realgaskorrekturen (27)

ergeben. Es zeigt sich, daß die experimentellen Meßwerte als hinreichend konsistent angesehen werden können. Dabei fällt allerdings auf, daß die berechneten Flüssigkeitsisobaren bei niedrigen Drücken höher, dagegen bei höheren Drücken etwas tiefer als die entsprechenden gemessenen Isobaren liegen. Das kann seine Ursachen in folgenden Umständen haben:
1. Die Interpretation durch einen MARGULES-Ansatz ist prinzipiell nicht die bestmögliche;

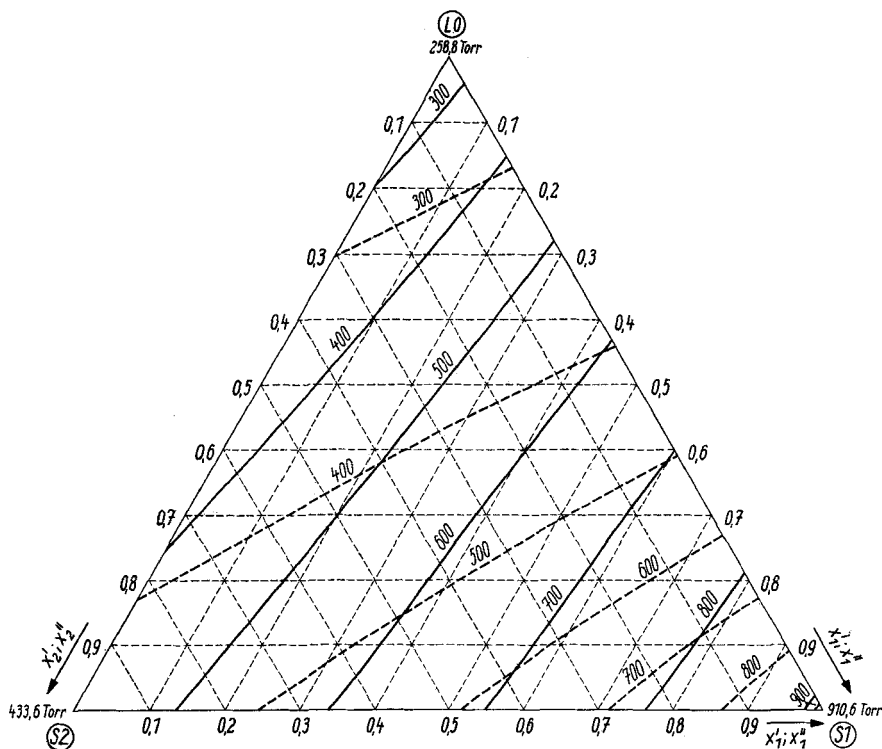


Abb. 5. Isobarenfeld des Systems $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ für $t = 45,0^\circ\text{C}$; mit $B' = B'_{13} + B'_{23}$ vorausberechnete Werte nach dem ternären MARGULESschen Ansatz unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur in 1. Näherung. Ausgezogene Linien: Flüssigkeitsisobaren; gestrichelte Linien: Dampfisobaren

2. die Vernachlässigung der Misch-Virialkoeffizienten im Ansatz für die Realgaskorrektur (27) ist unzulässig; 3. obwohl uns das oben geschilderte Verfahren zur Ermittlung der optimalen Konstanten $^{(10)}A_{1j}$ und $^{(10)}B_{1j}$ besonders geeignet erschien, kann die Möglichkeit eines noch besseren Optimierungsverfahrens nicht ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die mittleren Differenzen der theoretischen und der experimentellen Gleichgewichtswerte im Fall der Voraussetzung (21) mit denen im Fall der Voraussetzung (20), so ergibt sich im ersten Fall für den Druck im Inneren des Systems im Mittel eine Erniedrigung um 1,2 Torr, dagegen im zweiten Fall eine Erniedrigung nur um 0,7 Torr; des weiteren wird im ersten Fall die Konzentration des Methylenchlorids im Mittel um 0,005 Einheiten, im zweiten Fall nur um 0,004 Einheiten zu niedrig angezeigt. Die mittlere Streuung der Druckwerte beträgt im ersten Fall 3,3 Torr; im zweiten Fall nur 3,1 Torr; die

mittlere Streuung der Methylenchlorid-Konzentration im ersten Fall 0,009 Einheiten, im zweiten Fall nur 0,008 Einheiten. Gewiß sind die wahrzunehmenden Effekte am hier vorliegenden System, wie schon die verhältnismäßig kleinen Zahlenwerte für die MARGULES-Konstanten erwarten ließen, sehr klein, doch scheint die Tendenz erkennbar zu sein und erneut für eine Bestätigung der SCHUBERTHSchen Beziehung (20) zu sprechen.

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 19. Juni 1967.