

Die Bestimmung des Verdampfungsgleichgewichtes aus dem Gesamtdruck (Binäre Azeotrope; Ternäre Gemische).

Von

H. Nowotny und A. F. Orlicek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

A. Binäre Gemische unter besonderer Berücksichtigung von Azeotropen.

Wie einer der Verfasser zeigen konnte¹, läßt sich das Verdampfungsgleichgewicht binärer Mischungen durch graphische Integration der *Duhem-Margules*schen Gleichung² aus der Gesamtdruckkurve exakt ermitteln.

Bemerkenswerterweise wird fast in der gesamten einschlägigen Literatur darauf verzichtet, die grundsätzliche Lösung dieses praktisch so wichtigen Problems gebührend herauszustellen, indem seit *Margules*³ und *Zawidzki*⁴ mit Näherungsgleichungen gerechnet wird, die eine größere oder kleinere Anzahl von Konstanten enthalten. Solche rein formale Ansätze für die Partialdrücke bzw. Aktivitätskoeffizienten sind aber nicht nur von einer meist recht unbefriedigenden Genauigkeit, sondern sind vor allem in thermodynamischer Beziehung nicht genügend durchsichtig, da es im allgemeinen — von bestimmten Kombinationen der Konstanten abgesehen — schwierig sein dürfte, diesen einen physikalischen Sinn zu unterstellen. Erst nach einer vollständigen Lösung der formal mathematischen Aufgabe könnte versucht werden, die auftretenden

¹ A. F. Orlicek, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

² Es bleibe nicht unerwähnt, daß diese Differentialgleichung auf *Gibbs* zurückgeht. Die in der amerikanischen und englischen Literatur übliche Bezeichnung als *Gibbs-Duhem*sche Gleichung ist daher die richtige.

³ M. Margules, S.-B. Akad. Wiss. Wien **104**, 1243 (1895).

⁴ J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900), weitere Literaturangaben finden sich bei A. F. Orlicek, l. c.

Konstanten mit Eigenschaften oder thermodynamischen Größen der Komponenten bzw. der Lösung zu verknüpfen.

Für die Integration ergibt sich aus der Gleichung von *Gibbs-Duhem*⁵ durch Vereinigung mit der Beziehung: $P = p_1 + p_2$ der bereits von *C. Drucker*⁶ in diese Form gebrachte Ansatz:

$$d \ln P = d \ln p_1 \cdot \frac{p_1 - xP}{(1-x)P} \quad (1)$$

(P Gesamtdruck, p_1 Partialdruck und x Molenbruch der Komponente 1); durch Umformung erhält man eine *Abelsche* Differentialgleichung:

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{1-x}{1-\frac{xP}{p_1}} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (2)$$

Kennt man nun durch das Experiment den Verlauf von P , also P und damit auch $\frac{dP}{dx}$ als Funktion von x , dann ist p_1 als Lösung der Differentialgleichung (2) eindeutig gegeben. Indessen ist die Lösung dieser Differentialgleichung, die auf die Form:

$$\frac{dz}{dx} = f_2(x) \cdot z^2 + f_3(x) \cdot z^3 \quad (3)$$

gebracht werden kann, worin

$$f_2(x) = P + (2x-1) \frac{dP}{dx}; \quad f_3(x) = x(x-1)P \frac{dP}{dx} \quad \text{und} \quad z = \frac{1}{p_1 - xP}$$

ist, nicht geschlossen möglich⁷; ausgenommen sind bestimmte Fälle, z. B. die Trivialität, wenn P eine lineare Funktion von x ist oder wenn zwischen f_2 und f_3 eine bestimmte Beziehung besteht. Zwar ist P selbst ein partikuläres Integral, aber schon bei einem Polynom 2. Grades für P wird eine glatte Integration unmöglich.

Es kann aber eine numerische Lösung der Differentialgleichung gefunden werden, da sich P als Funktion von x mit Hilfe einer Interpolationsformel beliebig exakt darstellen läßt. Man wird dann auf Potenzreihen oder auf Exponentialfunktionen zurückgreifen. Bisher wurde mit mehr oder weniger Erfolg vorzugsweise mit letzteren operiert. Da man aber dabei gleich die unbekanntenen Partialdrucke durch Reihen anzunähern versucht hat, fehlte vielfach die Möglichkeit einer Kontrolle. Im Gegensatz dazu kann die Interpolationsformel für den Gesamtdruck unmittelbar geprüft werden.

⁵ Einwände gegen die Gültigkeit dieser Gleichung wurden von *K. Fredenhagen*, vgl. etwa *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **48**, 136 (1942), erhoben.

⁶ In *Handbuch der Physik*, Bd. X, S. 405. 1926.

⁷ Das weniger interessante Problem bei vorgegebenem $p_1(x)$ die Funktion für den Gesamtdruck P zu ermitteln, führt auf eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung und ist daher geschlossen lösbar.

Aus diesen Überlegungen geht wohl schlüssig hervor, daß die graphische Integration gegenüber allen algebraischen Verfahren einen erheblichen Vorzug besitzt, was für Mehrstoffsysteme noch mehr gelten muß. Besonders deutlich zeigt sich die Überlegenheit der graphischen Methode bei azeotropen Mischungen, da hier einfache Beziehungen herrschen, auf die unseres Wissens nirgends aufmerksam gemacht wurde. Für den azeotropen Punkt ist: $\frac{dP}{dx} = 0$ und es gilt: $x^+ = p_1^+/P^+$, das heißt,

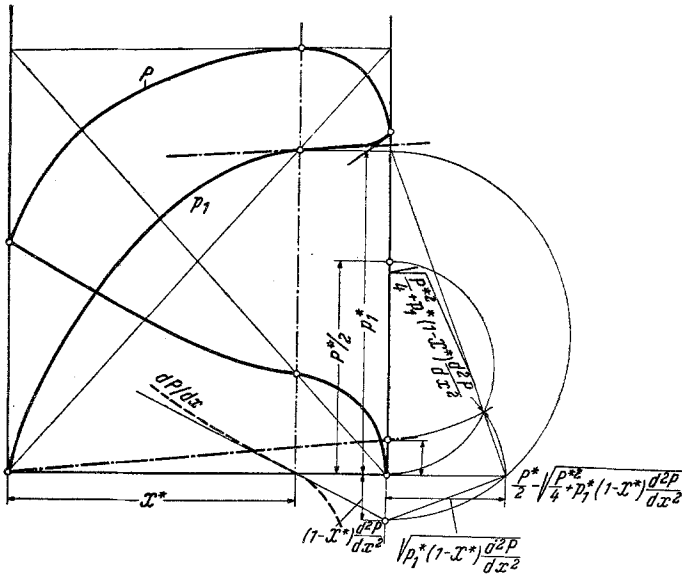


Abb. 1. Konstruktion der Partialdrücke und der Tangenten der Partialdruckkurven für die azeotrope Konzentration. (Praktisch kann man ebenso gut einen halb graphischen und halb rechnerischen Weg einschlagen.)

man gelangt sofort graphisch zu den beiden Partialdrücken für die azeotrope Konzentration x^+ , indem, wie in Abb. 1, Maximal- bzw. Minimaldrucke über die Achsen der Reinstoffe aufgetragen und kreuzweise mit den Ursprungspunkten verbunden werden. Darüber hinaus ist es ebenso exakt möglich, die Werte von $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ für x^+ , das sind die Tangenten an die Partialdruckkurven, für die azeotrope Zusammensetzung zu konstruieren. Bilden wir in Gl. (2) den Grenzübergang für x^+ , so erhält man für $\frac{dp_1}{dx}$ eine unbestimmte Form und nach Anwendung der Regel von *de l'Hopital* den Ausdruck:

$$\left(\frac{dp_1}{dx}\right)_{x^+} = \frac{P^+}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{P^+}{2}\right)^2 + p_1^+(1-x^+) \left(\frac{d^2P}{dx^2}\right)_{x^+}} \quad (4)$$

Die graphische Ermittlung geht ebenfalls aus Abb. 1 hervor. Je nach dem Vorzeichen ergibt sich eine stabile und eine instabile Lösung. Die Genauigkeit der Tangentenkonstruktion hängt natürlich von der Qualität der experimentell gefundenen Dampfdruckkurve ab. Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß graphische Differentiationen nicht allzu genau durchzuführen sind. Gegebenenfalls kann man eine halb graphische, halb rechnerische Auswertung wählen. Zusammen mit den Tangenten, die sich aus dem *Raoult*- bzw. dem *Henryschen* Gesetz sofort angeben lassen, besitzen wir nunmehr für jede Partialdruckkurve drei Punkte *mit* ihren Tangenten, was uns bei azeotropen Gemischen bereits einen ausgezeichneten Überblick über den ungefähren Verlauf gestattet. Man erkennt aus dieser Konstruktion ferner, daß p_1^+ immer etwas kleiner als p_1^0 (Dampfdruck des Stoffes 1) und damit das Maximum kleiner als p_1^0/x^+ sein muß, weil ja die Partialdruckkurve kein Maximum haben darf — dies würde Entmischung bedeuten. Da $\frac{d^2 P}{dx^2}$ im Falle eines Maximums negativ ist, finden wir eine weitere Grenzbedingung; sind nämlich die beiden Größen unter der Wurzel entgegengesetzt gleich, so heißt dies, daß die Maxima von P notwendig sehr flach sein müssen, was bei Durchmusterung zahlreicher azeotroper Mischungen auch tatsächlich festgestellt werden kann.

Auch für den Schnittpunkt (x') der beiden Partialdruckkurven leitet sich wegen $p_1 = p_2 = \frac{p}{2}$ eine einfache Beziehung ab, die sich als Hilfsmittel für die graphische Lösung erweist; man erhält $\frac{dp_1}{dx} / \frac{dp_2}{dx} = (x' - 1)/x'$. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß der Ansatz von *M. A. Rosanoff*⁸ allgemein nicht erfüllt ist. Daß die graphische Integration viel günstiger als eine algebraische Auswertung ist, kann auch aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von *L. Ebert* und Mitarbeiter⁹ gefolgert werden. Diese Autoren weisen nach, daß bei Benützung des speziellen Lösungsansatzes von *Margules* das Verhalten nicht idealer Lösungen über einen größeren Konzentrationsbereich einigermaßen exakt nur durch Gleichungen wiedergegeben werden kann, die eine relativ große Zahl von Konstanten enthalten (in manchen Fällen sind sechs und mehr Konstanten erforderlich), wodurch der Wert der Lösungsvorschläge nach *Margules* usw. sehr eingeschränkt wird. Schließlich ist unmittelbar aus der Form der Differentialgleichung (3) zu sehen, daß man keine einfachen Ausdrücke für die Partialdrucke erwarten kann.

⁸ *M. A. Rosanoff, C. W. Bacon, J. F. W. Schulze*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 1993 (1914).

⁹ *L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter*, Mh. Chem. **80**, 731 (1949).

B. Die Anwendung der graphischen Methode bei ternären Systemen.

Die dargelegten Gründe lassen es wünschenswert erscheinen, die für binäre Systeme entwickelte Methode auch auf Dreistoffmischungen auszudehnen. Bei ternären Systemen wird die Beziehung zwischen Dampfdruck und Zusammensetzung zweckmäßig in einem räumlichen Koordinatensystem dargestellt, in welchem der Druck über dem üblichen Konzentrationsdreieck aufgetragen wird. Den zwei Partialdruck- und der Totaldruckkurve des Zweistoffgemisches entsprechen hier drei Partial- und eine Totaldruckfläche und die *Duhem-Gibbssche* Differentialbeziehung kann in Form der Gleichung:

$$x_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_i} + x_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_i} + x_3 \frac{\partial \ln p_3}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5)$$

geschrieben werden, wobei die Neigung der Partialdruckflächen in zwei Richtungen eindeutig definiert ist. Unter Berücksichtigung der Beziehungen: $P = p_1 + p_2 + p_3$ und $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ erhält man für p_1 und p_2 als Funktionen von x_1 und x_2 folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} (x_1 P - p_1 + x_2 p_1 - x_1 p_2) p_2 \frac{\partial p_1}{\partial x_1} + (x_2 P - p_2 + x_1 p_2 - x_2 p_1) p_1 \frac{\partial p_2}{\partial x_1} = \\ = (x_1 + x_2 - 1) p_1 p_2 \frac{\partial P}{\partial x_1}, \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} (x_1 P - p_1 + x_2 p_1 - x_1 p_2) p_2 \frac{\partial p_1}{\partial x_2} + (x_2 P - p_2 + x_1 p_2 - x_2 p_1) p_1 \frac{\partial p_2}{\partial x_2} = \\ = (x_1 + x_2 - 1) p_1 p_2 \frac{\partial P}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (6b)$$

Bei ternären azeotropen Gemischen ($\frac{dP}{dx_i} = 0$) gelten wieder ganz ähnliche Überlegungen wie im Zweistoffsystem. Es ist $p_1^+ = x_1^+ \cdot P^+$ usw., ferner läßt sich leicht für diesen ausgezeichneten Punkt der Ausdruck:

$$\left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_+ \cdot \left(\frac{dp_2}{dx_2}\right)_+ = \left(\frac{dp_1}{dx_2}\right)_+ \cdot \left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_+$$

gewinnen.

Eine unmittelbare Übertragung der für binäre Systeme entwickelten graphischen Integrationsmethoden auf Dreistoffgemische ist nicht möglich, doch kann eine etwas modifizierte Methode angewendet werden, die zunächst wieder für den binären Fall erläutert sei. Durch Gl. (2) ist die Neigung der Partialdruckkurve als Funktion der Neigung der Gesamtdruckkurve und der Werte von x , P und p_1 oder p_2 dargestellt. Es läßt sich nun, wenn P als Funktion von x gegeben ist, von einem gegebenen Wert von p_1 oder p_2 ausgehend die Partialdruckkurve stückweise zeichnen, indem man nach Gl. (2) aus der Neigung der Totaldruckkurve die Neigung einer der Partialdruckkurven bestimmt und ein kleines,

noch als geradlinig anzusehendes Stück der Kurve zeichnet. Damit bekommt man einen neuen Punkt der Kurve und kann so fortfahrend die ganze Partialdruckkurve aufbauen. Die zulässige Größe des Intervalles, in welchem die Partialdruckkurven als geradlinig angesehen

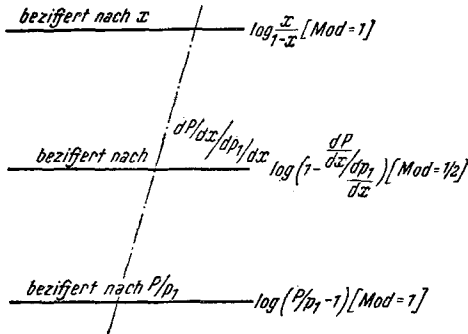


Abb. 2. Nomogramm zur graphischen Integration des Partialdruckes einer binären Mischung aus dem Gesamtdruck.

werden dürfen, kann nach der Krümmung der Totaldruckkurve beurteilt werden, denn ein annähernd geradliniger Verlauf dieser bedingt auch einen ebensolchen für die Partialdruckkurve. Als Ausgangspunkt kann man einen beliebig gegebenen Punkt der Partialdruckkurve benutzen, bei azeotropen Mischungen etwa den leicht zugänglichen azeotropen Punkt. Ebenso ist es möglich, den Ausgangspunkt im Bereich der verdünnten Lösung zu wählen, in dem noch das Raoult- bzw. Henrysche Gesetz erfüllt ist, wie dies von Orlicek¹ getan wurde. Dazu formt man Gl. (1) so um, daß man einen logarithmischen Maßstab einführen kann:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{(1-x) \frac{d \ln P}{d \ln x}}{p_1/P - x} \tag{6}$$

Dies erweist sich zweckmäßig, weil man dann kleine Werte von x mit einbeziehen kann. Die praktische Auswertung läßt sich z. B. mit Hilfe des in Abb. 2 angegebenen Nomogramms durchführen.

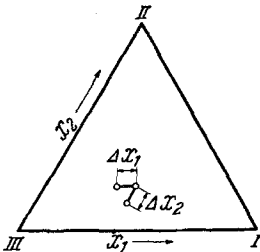


Abb. 3. Lage der Punkte im Konzentrationsdreieck.

Die Integration im ternären System erfolgt ebenso schrittweise wie bei der oben erläuterten Methode. Da aber die Lage einer Fläche aus der Neigung in zwei Richtungen bestimmt ist, muß die Integration, beginnend von jeweils zwei Punkten, in zwei Richtungen vor sich gehen, z. B. in x_1 und x_2 . Wenn in A' und A'' die Partialdrucke gegeben sind (Abb. 3; die 3 Punkte sind: links A' , rechts B , unten A''),

so ist daraus und aus dem Gesamtdruck in B der Partialdruck in B zu bestimmen, indem man von A' in der Richtung x_1 um das Intervall Δx_1 und von A'' in der Richtung x_2 um Δx_2 fortschreitet. Die Intervalle sind dabei so zu wählen, daß die Neigung der Partialdruck-

und der Gesamtdruckfläche als konstant angesehen werden kann. Der gesuchte Partialdruck p_i im Punkt B ist offenbar durch die Gleichungen:

$$p_i = p_i' + \Delta x_1 \frac{\partial p_i}{\partial x_1}; \quad p_i = p_i'' + \Delta x_2 \frac{\partial p_i}{\partial x_2} \quad (7a, b)$$

mit den Partialdrucken p_i' und p_i'' der Komponente i an den Stellen A' und A'' verknüpft. Unter Berücksichtigung, daß

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_1} &= \frac{1}{p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x_1} \text{ und wegen des kleinen Intervalls} \\ &= \frac{1}{p_i'} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x_1} \end{aligned}$$

gesetzt werden darf¹⁰, gehen die Gl. (7a, b) über in:

$$\frac{p_i}{p_i'} = 1 + \Delta x_1 \cdot \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_1} \text{ und } \frac{p_i}{p_i''} = 1 + \Delta x_2 \cdot \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_2}. \quad (8a, b)$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gl. (5) ein, so ergibt sich:

$$p_1 \left(\frac{p_3' x_1}{p_1' x_3} - 1 \right) + p_2 \left(\frac{p_3' x_2}{p_2' x_3} - 1 \right) = \frac{p_3'}{x_3} - P; \quad (9a)$$

$$p_1 \left(\frac{p_3'' x_1}{p_1'' x_3} - 1 \right) + p_2 \left(\frac{p_3'' x_2}{p_2'' x_3} - 1 \right) = \frac{p_3''}{x_3} - P. \quad (9b)$$

Schreiben wir diese in der Form:

$$p_1 \cdot a' + p_2 \cdot b' = c' \quad \text{bzw.} \quad p_1 \cdot a'' + p_2 \cdot b'' = c'',$$

dann erhalten die eingestrichenen und zweigestrichenen a , b , c neben der Konzentration in B die bekannten Partialdrücke in A' bzw. A'' . Aus den beiden Gleichungen berechnet sich p_1 und p_2 in B zu:

$$p_1 = \frac{b' c'' - b'' c'}{b' a'' - b'' a'} \text{ und } p_2 = \frac{a' c'' - a'' c'}{a' b'' - a'' b'}; \quad (10a, b)$$

p_3 ist dann aus diesen und dem Gesamtdruck P sofort zu ermitteln.

Die praktische Auswertung erfolgt am besten wieder nomographisch.

Spezielle graphische Lösungen ergeben sich, wenn man — wie bereits bei *Drucker*⁶ angedeutet ist — vom Punkt $p_1 = p_2$ des binären Systems ausgehend, in das Dreistoffsystem schrittweise hinein integriert. In der Schnittlinie der Fläche $p_1(x_1, x_2)$ und $p_2(x_1, x_2)$ wird notwendig $\frac{dp_1}{d\xi} = \frac{dp_2}{d\xi}$ und wir erhalten die schon vom binären System bekannte Vereinfachung. Die ξ -Koordinate steht in Beziehung zum Gesamtdruck und kann dadurch bestimmt werden. Man hat nach der Projektionskurve der Schnittlinie $p_1 = p_2$ fortzufahren.

¹⁰ Eine analoge Gleichung gilt für p_i'' und x_2 .