

Zur graphischen Integration der Gibbs-Duhem-Marguleschen Gleichung für binäre Gemische.

Von
A. Huber¹.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jän. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

Bei den oft unternommenen Versuchen, aus dem bekannten Totaldruck eines binären Gemisches durch graphische Integration der *Gibbs-Duhem-Marguleschen* Gleichung die Partialdrucke der beiden Komponenten zu bestimmen², hat keiner der Autoren die singulären Stellen dieser Gleichung gebührend berücksichtigt und dadurch wohl in manchen Fällen einen Mißerfolg herbeigeführt. In der Nähe einer singulären Stelle versagen nämlich meistens alle graphischen und numerischen Integrationsmethoden, und man kann sich nur durch eine analytische Untersuchung einen Einblick in den Verlauf der Integralkurven dort verschaffen. Es soll daher zunächst eine auf die Bedürfnisse des Chemikers abgestellte Beschreibung der dabei zu berücksichtigenden Umstände und eine Anleitung dafür gegeben werden, wie man in den einzelnen Fällen vorzugehen hat. Die hier nach Möglichkeit unterdrückten analytischen Entwicklungen sollen in einer auch für einen mathematisch etwas geschulten Chemiker lesbaren Form in den Sitzungsberichten II A der Math.-Nat. Klasse der Österr. Akad. d. Wiss. nachgetragen werden, wo auch hier übergangene oder kaum erwähnte besondere Fälle eingehend erörtert werden sollen.

I. Wir bezeichnen mit x ($0 \leq x \leq 1$) den Molenbruch der ersten Komponente eines binären Gemisches, dann besteht zwischen ihrem Partialdruck $p(x)$ und dem Totaldruck $P(x)$ bekanntlich die Beziehung

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p(x) \cdot (1-x) \cdot P'(x)}{p(x) - x \cdot P(x)} = f(x, p). \quad (1)$$

¹ Adresse: Wien, XVIII., Canong. 1/5.

² Ältere Literatur vgl. bei A. Orlicek, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 86 (1949); über die Verhältnisse bei einem azeotropen System siehe H. Nowotny und A. Orlicek, Mh. Chem. 81, 791 (1950).

Bedeutet ferner $q(x)$ den Partialdruck der zweiten Komponente, wobei also x wieder der Molenbruch der ersten Komponente ist, dann hat man wegen $p + q = P$ analog:

$$\frac{dq}{dx} = \frac{q(x) \cdot x \cdot P'(x)}{q(x) - (1-x) \cdot P(x)}. \quad (1')$$

Für die weiteren Ausführungen genügt es, wenn wir uns auf $p(x)$ beschränken und nur gelegentlich auf $q(x)$ hinweisen, wofür ja schon aus Symmetriegründen ganz ähnliche Ergebnisse zu erwarten sind. Ferner betrachten wir den Verlauf der Integalkurven von (1) bloß in dem Normalbereich, der durch $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq p \leq P(x)$ begrenzt wird.

Bei der großen Mannigfaltigkeit der für die Funktion $P(x)$ erfahrungsgemäß in Frage kommenden Formen ist es wohl schon von vornherein ziemlich aussichtslos, einen für das ganze Intervall $0 \leq x \leq 1$ brauchbaren analytischen Ausdruck für $P(x)$ zu finden, für den man die Gl. (1) und (1') elementar integrieren könnte. Eine Ausnahme bildet aber der *Margules'sche* Ansatz, bei dem sich bekanntlich überhaupt jede Integration erübrigt, was gewiß einen großen Vorzug desselben bedeutet. Ob er auch den anderen, hier nicht in Frage stehenden Forderungen genügt — auch bei Verwendung mehrerer Parameter —, ist jetzt nicht zu erörtern, doch sei vermerkt, daß die durch graphische Integration gefundenen $p(x)$ und $q(x)$ eine Kontrolle der Zulässigkeit dieses Ansatzes ergeben würden.

Will man sich auf einen derartigen Ansatz für $P(x)$ nicht einlassen, so ist das graphische Verfahren sicher am zweckmäßigsten, zumal da $P(x)$ wohl nur selten mit einer nur Bruchteile von Prozenten betragenden Genauigkeit gegeben sein wird. Sehr unangenehm ist dabei das Auftreten des graphisch oft nur schwer bestimmbareren $P'(x)$ in (1); man kann aber diesen Übelstand beseitigen, indem man P anstatt x als unabhängige Veränderliche einführt, wodurch (1) übergeht in:

$$\frac{dp}{dP} = \frac{p(P) \cdot [1 - x(P)]}{p(P) - P \cdot x(P)}. \quad (2)$$

Bei azeotropen Systemen — die Koordinaten des azeotropen Punktes seien mit x_+ und p_+ bezeichnet — ist wegen $P_+' = 0$ allerdings die zur Existenz der Umkehrfunktion $x(P)$ von $P(x)$ erforderliche Monotoniebedingung nicht erfüllt, wir werden aber später sehen, daß dies praktisch nicht ins Gewicht fällt.

II. Die erste Schwierigkeit, auf die man zu Beginn des Integrationsgeschäftes stößt, besteht darin, daß $p'(0)$ bzw. $q'(1)$ wegen $p(0) = q(1) = 0$ in der unbestimmten Form $0:0$ erscheinen, und ebenso verhält es sich auch mit $p'(1)$ und $q'(0)$, da ja $p(1) = P(1)$ und $q(0) = P(0)$ werden sollen. Durch die Punkte $x = p = 0$ einerseits,

$x = 1$, $q = 0$ andererseits geht aber schon die sicherlich vorhandene triviale Integralkurve $p(x) \equiv 0$, bzw. $q(x) \equiv 0$, während durch $x = 1$, $p = P(1)$ einerseits, $x = 0$, $q = P(0)$ andererseits schon die Integralkurven $p = P(x)$, bzw. $q = P(x)$ gehen. Der den Existenz- und Eindeutigkeitssätzen für Differentialgleichungen widersprechenden Forderung, daß durch $x = p = 0$ außer der trivialen Integralkurve $p(x) \equiv 0$ noch die gesuchte Partialdruckkurve $p(x)$ gehen und überdies noch in den Punkt $x = 1$, $p = P(1)$ einmünden soll, durch den schon die Integralkurve $p = P(x)$ geht, kann hier nur deswegen entsprochen werden, weil in den genannten Punkten die für die erwähnten Sätze notwendigen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Diese Punkte heißen daher *singuläre Stellen* der Gl. (1), und zwar *feste*, weil sie durch die Gleichung selber schon bestimmt sind. Wir werden sehen, daß die durch sie gehenden Integralkurven dort durchaus nicht immer ein besonderes Verhalten aufweisen müssen, dagegen kann es vorkommen, daß unendlich viele Integralkurven durch sie gehen. In diesem Falle heißt die singuläre Stelle ein *Knoten*, im anderen, wo nur zwei Integralkurven durch sie gehen, ein *Sattel*.

Obwohl die gesuchte Partialdruckkurve keine vertikale Tangente haben kann, ist es doch zweckmäßig, auch solche Integralkurven zu betrachten, die die Kurve u mit der Gleichung: $p = x \cdot P(x)$ schneiden. Sind \bar{x} , \bar{p} die Koordinaten eines solchen Schnittpunktes und ist $P'(\bar{x}) \neq 0$, dann muß die durch ihn gehende Integralkurve dort eine vertikale Tangente haben. Wenn aber $x = x^+$ und $P'(x^+) = P_+' = 0$, wenn also das System azeotrop ist, dann erscheint $f(x, p)$ wieder in der Form $0:0$. Der azeotrope Punkt: $x = x^+$, $p = p_+ = x^+ \cdot P(x^+) = x^+ \cdot P_+$ ist also ebenfalls ein fester singulärer Punkt der Gl. (1), in dessen Umgebung sich aber die Integralkurven auch noch auf eine andere als einer der bereits erwähnten Arten verhalten können. Wenn $P'(x)$ in $0 < x < 1$ bei $x = x^+$ sein Vorzeichen wechselt, dann wird unser Normalbereich durch die u -Kurve und die Gerade $x = x^+$ in vier Teilbereiche zerlegt, so daß in zwei einander benachbarten $f(x, p)$ entgegengesetztes Vorzeichen hat, also alle darin verlaufenden Integralkurven entweder steigen oder fallen.

III. Um das Verhalten der Integralkurven von (1) in der Umgebung einer der nun bekannten singulären Stellen zu erkennen, hat man nachzusehen, was für Linienelemente in ihr durch (1) definiert werden, und dies soll nun für jede der drei Stellen auf eine möglichst anschauliche Weise geschehen.

a) $x = p = 0$. Es sei $P(x) = P_0 + P_0' \cdot x + \dots$, also in eine Potenzreihe entwickelbar, von der wir aber nur die ersten zwei Glieder brauchen und in der $P_0 \cdot P_0' \neq 0$ sein soll. Da x und p klein sein sollen, so genügt

es, wenn wir im Zähler und im Nenner von $f(x, p)$ nur die linearen Glieder angeben:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{P_0' \cdot p + \dots}{p - P_0 \cdot x + \dots} = \frac{P_0' \cdot \frac{p}{x} + \dots}{\frac{p}{x} - P_0 + \dots},$$

wo die nicht angeschriebenen Glieder mit $x \rightarrow 0$ und $p \rightarrow 0$ verschwinden.

Hält man dabei $\frac{p}{x} = \alpha \neq P_0$ fest, so wird:

$$\lim_{\substack{\alpha \rightarrow 0 \\ p \rightarrow 0}} \frac{dp}{dx} = \frac{P_0' \cdot \alpha}{\alpha - P_0}.$$

Wenn aber p die Ordinate einer Integralkurve sein soll, dann muß ja:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{p-0}{x-0} = p'(0) = \alpha = \frac{P_0' \cdot \alpha}{\alpha - P_0}$$

werden, oder:

$$\alpha^2 - \alpha \cdot (P_0 + P_0') = 0.$$

(Wäre $\alpha = P_0$, so würde $\lim_{x \rightarrow 0} p' = \infty$, also $\neq \alpha$ und kommt daher nicht

in Frage.) Die Wurzeln dieser Gleichung sind stets reell, und zwar entspricht dem $\alpha = 0$ das triviale Integral $p(x) \equiv 0$, während sich aus der anderen — nämlich aus: $p'(0) = P_0 + P_0'$ — die bekannte Konstruktion der Tangente an die p -Kurve bei $x = 0$ ergibt³. Die nähere Untersuchung, die auch den hier ausgeschlossenen Fall $P_0' = 0$ umfassen wird, zeigt ferner, daß der Punkt $x = p = 0$ ein *Sattel* ist, wenn $P_0' > 0$, dagegen ein *Knoten*, wenn $P_0' < 0$. Man wird daher nur bei $P_0' > 0$ die Integration in $x = 0$ beginnen, denn bei $P_0' < 0$ würde schon die geringste Abweichung von der gesuchten p -Kurve beim folgenden Schritt einen noch größeren Fehler verursachen. Die beiden Abb. 1 und 2 zeigen deutlich, wie sich bei $P_0' > 0$ alle übrigen Integralkurven beim Wegschreiten von $x = 0$ an die gesuchte p -Kurve anschmiegen, während sie sich bei $P_0' < 0$ immer mehr von ihr entfernen. Da $p'(0) > 0$ sein muß, so muß $P_0 > -P_0'$ sein, oder die Tangente der P -Kurve in $x = 0$ darf die x -Achse nicht zwischen $x = 0$ und $x = 1$ schneiden.

b) $x = 1$; $p = P(1) = P_1$. Es ist zu erwarten, daß wir hier zu ganz analogen Ergebnissen gelangen werden wie früher, wenn wir zunächst der bequemeren Schreibweise wegen

$$x = \xi + 1; \quad p = \pi + P_1$$

setzen. Ferner sei

$$P(\xi) = P_1 + P_1' \cdot \xi + \dots,$$

³ A. Huber, Eine einfache Bestimmung der *Henryschen* Konstanten eines binären Gemisches aus dem totalen Dampfdruck. Anz. d. Österr. Akad. d. Wiss. IIa, 1950/51.

so daß (1) übergeht in:

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \frac{-P_1 \cdot P_1' \cdot \xi + \dots}{-(P_1 + P_1')\xi + \pi + \dots} = \frac{-P_1 \cdot P_1' + \dots}{-(P_1 + P_1') + \frac{\pi}{\xi} + \dots}$$

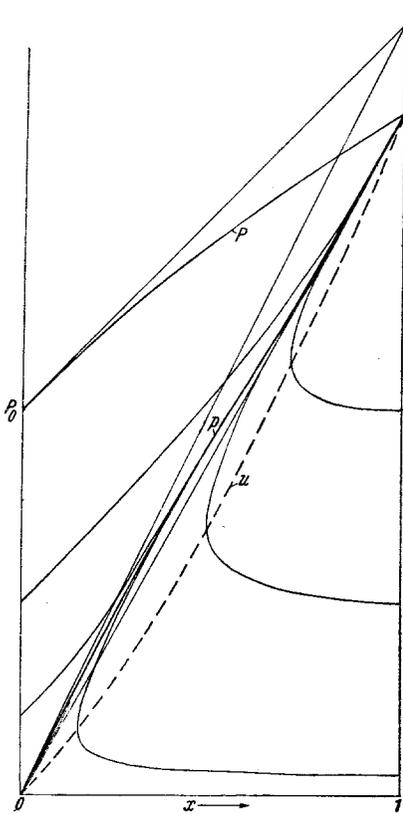


Abb. 1. $\frac{dP}{dx} > 0$: Sattel bei $x = 0$,
Knoten bei $x = 1$.

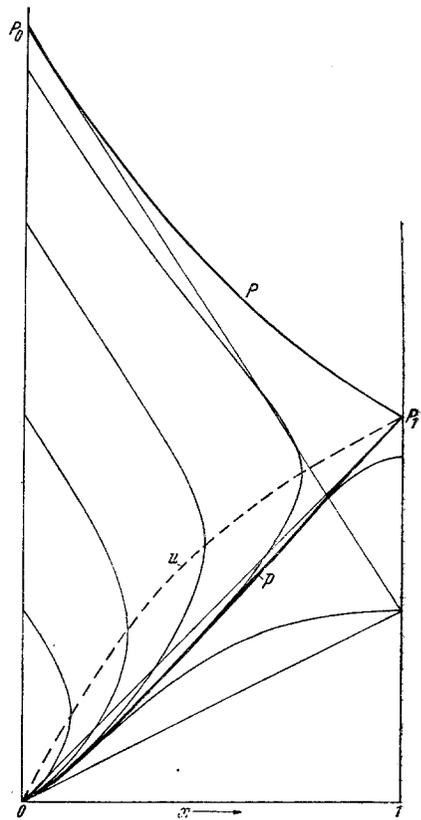


Abb. 2. $\frac{dP}{dx} < 0$: Knoten bei $x = 0$,
Sattel bei $x = 1$.

wo wieder die nicht angeschriebenen Glieder mit $\xi \rightarrow 0, \pi \rightarrow 0$ verschwinden. Läßt man dabei $\frac{\pi}{\xi} = \alpha$ fest bleiben, so wird:

$$\lim_{\substack{\xi \rightarrow 0 \\ \pi \rightarrow 0}} \frac{d\pi}{d\xi} = \pi'(0) = \frac{-P_1 \cdot P_1'}{-(P_1 + P_1') + \alpha}$$

Soll also $\pi'(0) = \alpha$ werden, dann muß α der Gleichung genügen:

$$\alpha^2 - (P_1 + P_1') \cdot \alpha + P_1 \cdot P_1' = 0.$$

Ihre Wurzeln sind stets reell, und zwar gehört $\alpha_1 = P_1'$ zur trivialen

Integralkurve $p = P(x)$, während $\alpha_2 = P_1$ die Tangentenrichtung der gesuchten p -Kurve bei $x = 1$ ergibt, entsprechend dem *Raoult*schen Gesetz. Führt man die analogen Betrachtungen auch für (1') aus, so findet man, daß $P_1 > P_1'$ sein muß, damit $q'(1) < 0$, also auch in $x = 1$ darf die Tangente der P -Kurve die x -Achse nicht zwischen $x = 0$ und $x = 1$ schneiden. Läßt man wieder den Fall $P_1' = 0$ beiseite, so zeigt sich, daß der Punkt $x = 1, p = P_1$ ein *Sattel* ist, wenn $P_1' < 0$, dagegen ein *Knoten*, wenn $P_1' > 0$, wie aus den Abb. 1 und 2 zu sehen ist. —

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich kurz in die folgende, bei der *graphischen Integration* der Gl. (1) nützliche *Regel* zusammenfassen:

„Integriere immer *aus einem Sattel heraus* und *in einen Knoten hinein!* Bei $P'(x) > 0$ beginne mit $p'(0) = P_0 + P_0'$ in $x = 0$, bei $P'(x) < 0$ dagegen mit $p'(1) = P_1$ in $x = 1!$ “

c) Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse bei *azeotropen* Systemen, die wir nun betrachten wollen, ohne uns jedoch auf eine physikalische Deutung der Ergebnisse näher einzulassen. Es sei also $0 < x^+ < 1$ und $P'(x^+) = P_+ = 0$, dann ist $p(x^+) = p_+ = x^+ \cdot P_+^4$, und mit den neuen Variablen

$$\xi = x - x^+, \quad \pi = p - p_+$$

und der Entwicklung

$$P(\xi) = P_+ + \frac{1}{2} \cdot P_+'' \cdot \xi^2 + \dots \quad (P_+ \cdot P_+'' \neq 0)$$

erhält man für (1) bei Beschränkung auf die linearen Glieder in $f(x, p)$:

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \frac{P_+ \cdot P_+'' \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) \cdot \xi + \dots}{\pi - P_+ \cdot \xi + \dots} = \frac{m + \dots}{\frac{\pi}{\xi} - P_+ + \dots}$$

Soll also wieder für $\lim_{\substack{\xi \rightarrow 0 \\ \pi \rightarrow 0}} \frac{\pi}{\xi} = \alpha$ auch $\lim_{\xi \rightarrow 0} \pi'(\xi) = \alpha$ werden, so muß α der folgenden Gleichung genügen:

$$\alpha^2 - P_+ \cdot \alpha - m = 0,$$

für deren Diskriminante Δ sich ergibt:

$$4\Delta = P_+ \cdot [P_+ + 4 \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) \cdot P_+''].$$

Ihre Wurzeln sind daher

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot (P_+ \pm \sqrt{\Delta}),$$

also:

1. *komplex*, wenn $\Delta < 0$, also wenn

$$P_+'' < \frac{-P_+}{4x^+ \cdot (1-x^+)}, \tag{3}$$

⁴ H. Nowotny und A. F. Orlicek, Mh. Chem. 81, 793 (1950).

also wenn die P -Kurve im azeotropen Punkt A ein *Maximum* besitzt und der Betrag ihrer Krümmung dort den Wert $\frac{P_+}{4x^+ \cdot (1-x^+)}$ überschreitet. Es geht sodann keine einzige Integralkurve durch A (x^+, p_+) hindurch, sondern alle, auch die durch $x = p = 0$ und $x = 1, p = P_1$ gehenden, winden sich nach der Art logarithmischer Spiralen unendlich oft um ihn herum, er ist also ein asymptotischer Punkt derselben und heißt hier ein *Strudelpunkt* (Abb. 3). Da wegen $P_+' = 0$ und $P_+'' < 0$

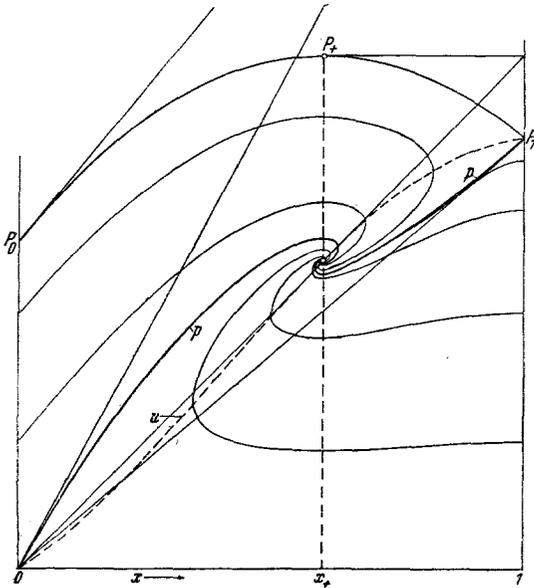


Abb. 3. Der azeotrope Punkt ist Strudelpunkt; nur bei $x \sim 0$ und bei $x = 1$ realisierbarer Fall.

offenbar $P_0' > 0$ und $P_1' < 0$, so sind die Punkte $x = p = 0$ und $x = 1, p = P_1$ Sättel, die gesuchte p -Kurve kann daher von ihnen aus konstruiert werden. Ob also A ein Strudelpunkt ist oder nicht, hängt nicht nur von der Gestalt der P -Kurve bei $x = x^+$ ab, sondern auch von ihrer Lage, da die Ungleichung (3) bei gegebenem P_+'' durch Verschiebung der P -Kurve in Richtung der positiven p -Achse, also durch Vergrößerung von P_+ schließlich nicht mehr erfüllt sein wird.

2. Ist aber

$$\frac{-P_+}{4x^+ \cdot (1-x^+)} < P_+'' < 0,$$

dann wird $0 < \Delta < \frac{P_+^2}{4}$ und daher $0 < \alpha_2 < \alpha_1$, so daß alle Integralkurven *steigend* durch A gehen. Eine ausführlichere Betrachtung zeigt, daß A sodann ein *Knoten* ist und daß die unendlich vielen Integralkurven durch A dort die steilere Tangente berühren, während nur eine einzige die Tangente mit dem Anstieg α_2 berührt. Ihr Verlauf ist für das Verhalten des Systems charakteristisch und wir wollen sie daher besonders mit v bezeichnen. Die Abb. 4a zeigt den Fall mit den einfachsten Verhältnissen, wo die v -Kurve die u -Kurve nur in A allein schneidet und daher nirgends eine vertikale Tangente hat. Man sieht leicht ein, daß dann auch die gesuchte p -Kurve durch $x = p = 0$ die u -Kurve nur in A

noch schneiden und daher ebenfalls keine vertikale Tangente haben kann.

Wenn jedoch für $0 \leq x \leq x' < x^+$ die P -Kurve so steil ansteigt, daß die v -Kurve den linken Rand $x = 0$ nicht mehr erreicht, dann muß sie die u -Kurve zwischen $x = 0$ und $x = x'$ mit vertikaler und sodann den rechten Rand $x = 1$ mit horizontaler Tangente schneiden. Die gesuchte p -Kurve p_1 nähert sich dann dem Punkte A von rechts oben her, hat also eine horizontale und eine vertikale Tangente und in A eine nach links unten gerichtete Spitze. Denkt man sich den Streifen

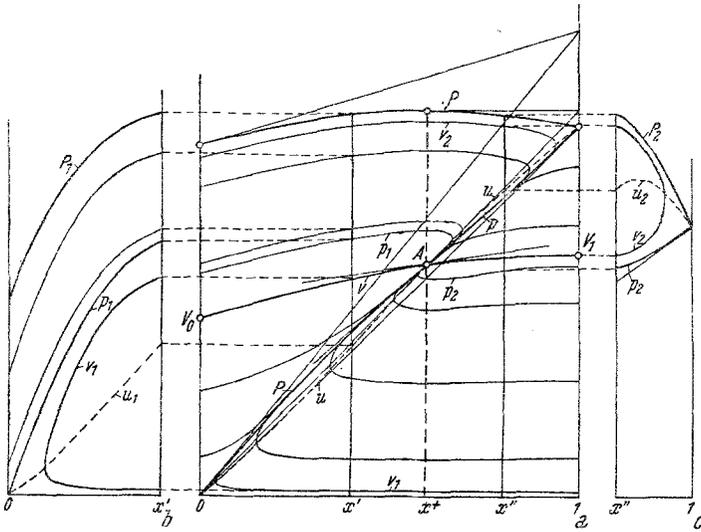


Abb. 4. Der azeotropen Punkt ist ein Knoten; der Fall a ist realisierbar für $0 \leq x \leq 1$, die Fälle b und c aber nur bei $x \sim 0$ und bei $x \sim 1$.

$0 \leq x \leq x'$ der Abb. 4a durch den linken Teil b ersetzt, dann sieht man deutlich, wie sich die Integralkurven in dem Intervall $0 \leq x \leq x'$ ändern, wenn man die P -Kurve für $0 \leq x \leq x'$ mit dem steileren Bogen P_1 vertauscht.

Etwas anders verhält sich die v -Kurve, wenn der *absteigende* Ast der P -Kurve von $x = x'' > x^+$ an durch einen steiler fallenden Bogen P_2 ersetzt wird. Denkt man sich diese Verformung der P -Kurve stetig vor sich gehend, dann nähert sich der Endpunkt V_1 der v -Kurve zunächst dem rechten Endpunkt der P -Kurve, und wenn sie zusammenfallen, dann kann der von A nach V_1 laufende Bogen der v -Kurve als ein Teil der gesuchten p -Kurve betrachtet werden. Diese hat also dann in A einen Knick, wenn nicht auch der Bogen der v -Kurve für $0 \leq x \leq x^+$ durch den Ursprung geht, so daß die ganze v -Kurve die gesuchte p -Kurve darstellt. Dies ist also wohl ein äußerst seltener Fall, und nur für ihn

würde die von *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*⁴ gewählte Tangentenrichtung zutreffen.

Läßt man den rechten Endpunkt der *P*-Kurve noch weiter herabgleiten, dann schneidet die *v*-Kurve mit vertikaler Tangente die *u*-Kurve und läuft hernach knapp unterhalb der *P*-Kurve bis zum linken Rand $x = 0$ zurück. Man sieht dies leicht, wenn man in der Abb. 4a den Streifen $x'' \leq x \leq 1$ durch den rechts davon befindlichen Teil *c* ersetzt. Die gesuchte *p*-Kurve hat also dann in *A* eine nach rechts oben gerichtete Spitze und ihr von *A* gegen $x = 1$ laufender Bogen p_2 eine vertikale und eine horizontale Tangente.

Wird schließlich die *P*-Kurve für $0 \leq x \leq x'$ durch P_1 und zugleich für $x'' \leq x \leq 1$ durch P_2 ersetzt, dann hat die gesuchte *p*-Kurve in *A* einen Wendepunkt und je zwei horizontale und vertikale Tangenten. Es ist klar, daß in allen Fällen, wo die *p*-Kurve durch $x = p = 0$, bzw. durch $x = 1, p = P(1)$ eine horizontale Tangente hat, ebenso wie vorher beim Strudelpunkt nur ein Teilbogen von ihr realisierbar sein wird, so daß also der mittlere Teil der *P*-Kurve dann gar nicht die angenommene Form haben kann.

Ähnliche Verhältnisse trifft man im Falle $\Delta = 0$ an, wo die beiden Linienelemente in *A* zusammenfallen, also die *v*-Kurve unter den übrigen Integralkurven nicht mehr ausgezeichnet ist.

Wenn $m = P_+ \cdot P_+'' \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) = 0$, dann ist $\alpha_2 = 0$, die *v*-Kurve hat also in *A* eine horizontale Tangente, und nach den obigen Betrachtungen wird dann am ehesten mit einer in ihrem ganzen Verlauf realisierten Partialdruckkurve zu rechnen sein. Eine genauere Analyse dieses Falles, der durch $P_+'' = 0$, aber auch durch $x^+ = 0$ oder $x^+ = 1$ herbeigeführt werden kann, soll in dem eingangs erwähnten Aufsatz gegeben werden.

3. Nun sei $P_+'' > 0$, also $\Delta > \frac{1}{4} \cdot P_+^2$ und daher $\alpha_1 > P_+, \alpha_2 < 0$. Es kommt somit nur α_1 für die Tangente der durch *A* gehenden *p*-Kurve in Frage, die somit steiler ist als die *u*-Kurve in *A* mit dem Anstieg P_+ . Eine nähere Untersuchung lehrt, daß zu jeder der durch α_1 und α_2 bestimmten Tangenten nur *eine* Integralkurve gehört; *A* ist also ein *Sattel*, während wegen $P_0' < 0$ und $P_1' > 0$ die Punkte $x = p = 0$ und $x = 1, p = P_1$ Knoten sind. Mit der graphischen Integration der Gl. (1) muß man also hier in *A* beginnen, und zwar nach links bzw. rechts von einem in der Nähe des Punktes *A* ein wenig unter- bzw. oberhalb der *u*-Kurve liegenden Punkte aus. Wie die Abb. 5 zeigt, werden sich kleine Fehler beim Fortschreiten in den angegebenen Integrationsrichtungen von selber aufheben, da nach den Knoten hin alle übrigen Integralkurven sich sehr rasch der gesuchten *p*-Kurve nähern.

d) Für die Gl. (2) ist sofort zu sehen, daß nur die Punkte $P = P_0$,

$p = 0$ und $P = p = P_1$ singuläre Stellen im obigen Sinne sind, während in dem dem Wert $P = P_+$ für Azeotrope entsprechenden Punkt nur $\frac{dp}{dP} = \infty$ wird. Ferner ist nicht nur wieder $p \equiv 0$, sondern auch die Gerade $p = P$ eine triviale Integralkurve, die durch den uns hier nicht interessierenden singulären Punkt $P = p = 0$ geht, aber auch durch den bereits bekannten $P = p = P_1$. Da in den erwähnten Fällen auch für die unabhängig Veränderliche P der Charakter der singulären Stellen derselbe bleibt wie vorher, so folgt aus

$$\frac{dp}{dP} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dx}{dP} = \frac{p'}{P'}$$

für die Tangentenrichtungen der gesuchten p -Kurve in ihren Endpunkten:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dP} \Big|_{P=P_0} &= 1 + \frac{P_0}{P_0'}; \\ \frac{dp}{dP} \Big|_{P=P_1} &= \frac{P_1}{P_1'}. \end{aligned} \quad (4)$$

Für die graphische Darstellung empfiehlt es sich, das *Maximum* von $P(x)$ als *Druckeinheit* zu wählen, so daß alle in Betracht kommenden Kurven im Einheitsquadrat liegen. Bei azeotropen Systemen muß man sich dabei die P -Achse zum Teil doppelt überdeckt vorstellen, da $x(P)$ ja in diesem Falle ebenso wie auch $p(P)$ keine eindeutigen Funktionen sind. Diesem Umstände könnte man auch so Rechnung tragen, daß man die zu $x > x^+$ gehörigen P -Werte von $P = 1$ an abnehmend nach rechts hin abträgt, doch führt dies zu Unbequemlichkeiten bei der noch zu erwähnenden graphischen Integration der Gl. (2).

IV. Die für die Gl. (1) und (2) wohl zweckmäßigste Methode, um zu jedem regulären Punkt das ihm zugeordnete Linienelement zu konstruieren, dürfte die von *H. Heinrich*⁵ angegebene sein, wozu man (1) und (2) auf die folgenden Formen bringt:

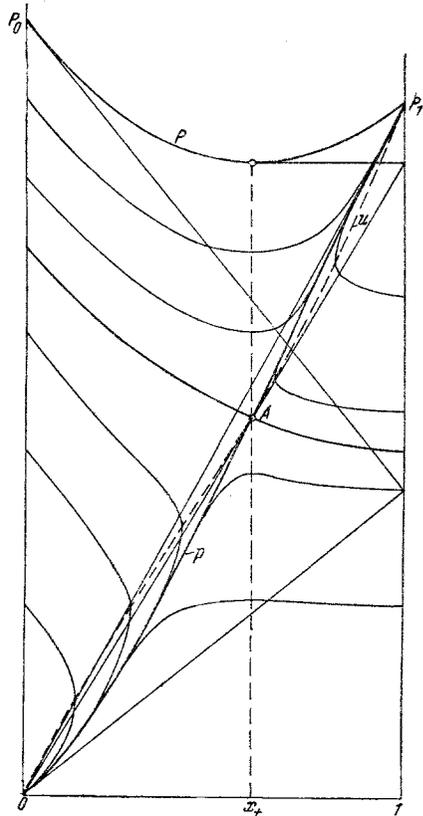


Abb. 5. Der azeotrope Punkt ist ein Sattel; für $0 \leq x \leq 1$ realisierbarer Fall.

⁵ Siehe z. B. *E. Kamke*, Differentialgleichungen. Lösungsmethoden und Monatshefte für Chemie. Bd. 82/3.

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(1-x) \cdot P'(x)}{x \cdot P(x)} \cdot \frac{1}{\frac{1}{x \cdot P(x)} - \frac{1}{p}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{dP} = \frac{\frac{1-x(P)}{P \cdot x(P)}}{\frac{1}{P \cdot x(P)} - \frac{1}{p}}.$$

Besonders bei Azeotropen muß man die dadurch bestimmten, nach x bzw. nach P bezifferten Funktionsleitern in zwei bis drei Maßstäben, etwa mit den Einheiten 1 cm, 10 cm und 100 cm entwerfen, um in der Nähe von x^+ bzw. von P^+ die Richtungen der Linienelemente hinlänglich genau ablesen zu können. Das *Heinrichs*che Verfahren hat den besonderen Vorzug, daß man jenen Bereich, in dem die Integralkurven verlaufen, von Konstruktionslinien freihalten kann, doch dürfte sich die für das Zeichnen der krummen Funktionsleiter erforderliche Arbeit nur dann lohnen, wenn man mehrere Integralkurven haben will. Hat man es aber nur auf eine einzige p -Kurve abgesehen, dann dürften die im folgenden beschriebenen Methoden zweckmäßiger sein.

Die Form

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(1-x) \cdot P'(x)}{p - x \cdot P(x)}$$

der Gl. (1) liefert sofort die folgende Konstruktion des zu einem regulären Punkt $M(x, p)$ gehörigen Linienelementes. Die Horizontale durch den über M liegenden Punkt N der P -Kurve schneide $x = 1$ in Q (Abb. 6) und (OQ) die Vertikale durch M in R , dann ist: $SR : OS = VQ : OV$ oder $SR = x \cdot P(x)$, und daher auch dem Vorzeichen nach: $RM = p - x \cdot P$. Schneidet die Tangente der P -Kurve in N die Gerade $x = 1$ in T und ist U der Schnittpunkt von (MT) mit (OQ) und W der von (US) mit $x = 1$, dann ist zunächst: $QT = (1-x) \cdot P'(x)$ und daher

$$\frac{QT}{RM} = \frac{WT}{SM} = \frac{dp}{dx}.$$

Ist noch $OZ = VW$, dann ist das gesuchte Linienelement durch M parallel zu (ZT) . Führt man diese Konstruktion auf Millimeterpapier aus, dann braucht man nur (OQ) wirklich zeichnen und die angegebenen Punkte bloß markieren. Der Punkt R beschreibt dabei, wenn $0 \leq x \leq 1$, die Kurve u , die man somit aus der P -Kurve leicht konstruieren kann.

Noch einfacher wird die analoge Konstruktion für die Gl. (2):

$$\frac{dp}{dP} = \frac{1-x(P)}{p - P \cdot x(P)},$$

da man insbesondere hier die Tangente an die x -Kurve nicht zu zeichnen hat. Der Punkt R und damit $RM = p - P \cdot x(P)$ ergeben sich wie vorher (Abb. 7). Schneiden sich (OQ) und (MV) in U und (US) und $P = 1$ in W , dann ist:

$$\frac{WV}{SM} = \frac{QV}{RM}, \quad \text{also } WV = \frac{dp}{dP},$$

und somit das gesuchte Linienelement in M parallel (ZV) . Auch hier hat man bei Benützung von Millimeterpapier nur (OQ) wirklich zu zeichnen.

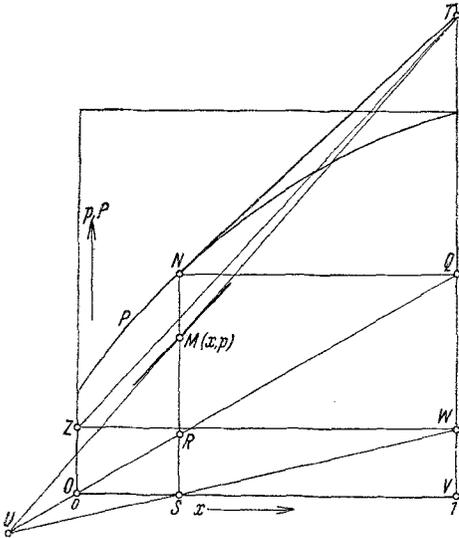


Abb. 6. Graphische Integration im x, p -Diagramm.

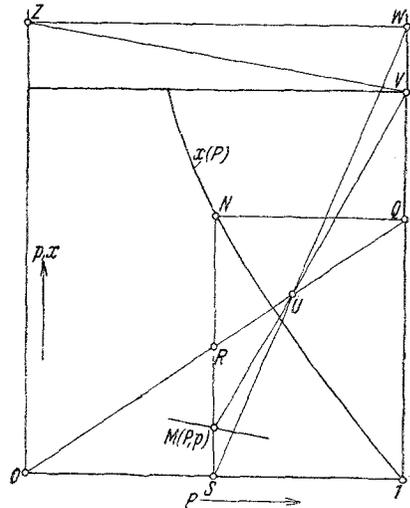


Abb. 7. Graphische Integration im P, p -Diagramm.

Die durch den Punkt $P = P_0, p = 0$ gehende p -Kurve, die nach (4) bei $P_0' > 0$ von ihm aus konstruiert werden kann, zeigt zu Beginn einen *nahezu geradlinigen* Verlauf, so daß sie leicht gezeichnet werden kann. Bei azeotropen Systemen besteht sie aus zwei ebenfalls nur *wenig gekrümmten* Bogenstücken, die im Punkte $P = 1, x = x^+$ fast mit einem Knick aneinanderstoßen. Die zeichnerische Bestimmung von $p(P)$ wird natürlich dort am unsichersten, wo sich $P(x)$ nur wenig ändert, also bei $x \sim x^+$, aber gerade dort ist $p(x)$ leicht zu zeichnen, sobald man P_+ kennt, wozu man sich verschiedener Hilfsmittel bedienen kann⁶. Der Übergang von $p(x)$ zu $p(P)$ oder umgekehrt kann bei gegebenem $P(x)$ oder $x(P)$ graphisch durchgeführt werden, wobei man

⁶ Vgl. z. B. *W. Meyer zur Capellen*, *Mathematische Instrumente*, S. 152ff.

aber bei Azeotropen auf die Zuordnung der einzelnen monotonen Teilstücke von $P(x)$ und $p(x)$ bzw. von $x(P)$ und $p(P)$ wohl zu achten hat. Wenn die Fehlerschranke für $P(x)$ genügend klein ist und somit der Wunsch nach einer größeren als durch graphische Verfahren erreichbaren Genauigkeit für $p(x)$ sinnvoll erscheint, kann man eine gezeichnete p -Kurve durch Iteration numerisch verbessern⁷, es sollte aber vorher überhaupt einmal untersucht werden, wie sich die Fehler von $P(x)$ auf die Genauigkeit von $p(x)$ auswirken.

Leipzig. 1941. — *Fr. A. Willers*, Mathematische Instrumente, S. 83f. München und Berlin. 1943.

⁷ *H. v. Sanden*, Praxis der Differentialgleichungen. Berlin. 1943.