

Eine einfache statische Methode zur Messung von Partialdrucken binärer Flüssigkeitsgemische*.

Von

G. Kortüm und H.-J. Freier.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1954.)

Zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten läßt sich die dynamische Methode nicht immer vorbehaltlos anwenden. Es wurde deshalb eine einfache statisch arbeitende Apparatur entwickelt. Ihre Handhabung erfordert nur geringe Mehrarbeit gegenüber der dynamischen Meßmethode, ist aber wesentlich einfacher als die der bisher üblichen statischen Apparaturen. Der zeitliche Aufwand ist mit dem dynamischer Messungen vergleichbar.

Die Meßmethode wurde an dem gut bekannten System Benzol—Cyclohexan geprüft. Die Prüfung ergab Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren. Die Gleichgewichtswerte sind thermodynamisch konsistent. Weiter wurden die Gleichgewichtswerte des Systems Benzol—Anilin bei 119,3° C gemessen. Auch hier sind die Werte thermodynamisch widerspruchsfrei. Die Apparatur eignet sich besonders für Systeme, bei denen die dynamische Meßmethode versagt.

Problemstellung.

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte von binären Gemischen lassen sich bei Stoffen mit relativ geringen Siedepunktunterschieden leicht mit der gebräuchlichen dynamischen Umlaufmethode messen, die sich wegen ihrer einfachen und schnellen Handhabung weitgehend durchgesetzt hat. Besitzen dagegen die reinen Komponenten eines Systems große Siedepunktdifferenzen, so läßt sich diese Methode nicht mehr

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

vorbehaltlos anwenden. Wie in früheren Arbeiten^{1, 2} an den speziellen Beispielen Benzol-Anilin und Cyclohexan-Anilin gezeigt werden konnte, entspricht der sich ausbildende stationäre Zustand nicht immer dem thermodynamischen Gleichgewicht. Zur Bestimmung der Gleichgewichte solcher Systeme erschien es deshalb aussichtsreich, auf die statische Meßmethode zurückzugreifen. Da jedoch die bekannten statisch arbeitenden Apparaturen in ihrer Handhabung sehr umständlich und zeitraubend sind, haben wir versucht, eine Apparatur aufzubauen, die die Sicherheit der statischen Methode mit den Vorteilen der dynamischen Methode (Schnelligkeit und Einfachheit) vereinigt.

Das Meßprinzip besteht im folgenden: In einen evakuierten Gleichgewichtskolben bringt man eine gewogene Menge luftfreier flüssiger Mischung bekannter Zusammensetzung. Bei konstanter Temperatur wartet man die Einstellung des Gleichgewichtes ab. Nachdem man den Gleichgewichtsdruck bestimmt hat, läßt man die flüssige Phase vollständig ab und analysiert sie. Die Gesamtmenge des Dampfes wird gewogen. Seine Zusammensetzung kann aus den bekannten Mengen und Molenbrüchen von Ausgangsgemisch und flüssiger Gleichgewichtsphase berechnet werden. In besonderen Fällen ist auch eine direkte Analyse möglich.

Aufbau der Apparatur.

Der Hauptteil der Anordnung ist der in Abb. 1 gezeigte Gleichgewichtskolben von 4 l Inhalt. Er läuft in eine 0,2 mm weite Kapillare (*K*) aus, die sich unterhalb des Hahnes (*H*) auf 1 mm erweitert. Dieser Teil trägt einen Schliffkern (*S*), der den Gleichgewichtskolben mit dem ebenfalls in Abb. 1 gezeigten Vorratsgefäß verbindet. Das Ausflußrohr (*F*) reicht gerade bis knapp über den Boden dieses Gefäßes. Um den Gleichgewichtskolben leichter evakuieren zu können, trägt er oben einen 8 mm weiten Ansatz (*V*) für die Vakuumpumpe. Dieser Ansatz wird nach dem Evakuieren abgeschmolzen.

Das Vorratsgefäß besteht aus einem kleinen Rundkolben von 60 cm Inhalt mit passender Schliffhülse. Am Hals des Kölbchens befindet sich ein durch Schliffhahn verschließbares Ansatzrohr.

Abb. 2 zeigt einen Längs- und Querschnitt durch den verwendeten Luftthermostaten. Da der Thermostat am Boden eine Öffnung zur Durchführung der Kapillare besitzen mußte, kam nur ein Luftthermostat in Frage. Zwei zentrisch ineinandergesetzte Eisenblechzylinder bilden das Gerüst. Der Außenmantel ist 70 cm lang und hat einen Durch-

¹ G. Kortüm, D. Moegling und F. Woerner, Chem. Ing. Techn. **22**, 453 (1950).

² G. Kortüm, H.-J. Freier und F. Woerner, Chem. Ing. Techn. **25**, 125 (1953).

messer von 65 cm. Der innere Zylinder wird an seinen Enden durch je drei Kunststoffstreben (1) in seiner Lage fixiert. Der Hohlraum zwischen beiden Zylindern hat eine Tiefe von 15 cm und ist mit Schlackenwolle angefüllt. Der Isolierraum wird an beiden Seiten durch je einen 15 cm breiten Eternitring (2) abgeschlossen. Die Innenfläche (3) der den Thermostaten verschließenden Türen besteht aus einer Eternitplatte, der Hohlraum ist ebenfalls mit Schlackenwolle ausgefüllt. Die Türen werden durch Schraubverschlüsse (4) verriegelt. An der Unterseite des Thermostaten sind von den Öffnungen her je ein Schlitz (5) von 16 cm Länge und 15 mm Breite eingearbeitet. Diese Schlitzre nehmen die Kapillare des Gleichgewichtskolbens auf. Die Seitenwände der Schlitzöffnungen sind aus Eternit gefertigt, um Wärmeleitung durch Metallteile zu verhindern. Die Öffnungen können durch passende Schlackenwollepolster verschlossen werden. An der Oberseite des Thermostaten befinden sich vier isolierte Durchführungen (6) für die Thermometer und die Durchführung der Ventilatorachse (7). Die Welle wird durch zwei Kugellager (8) geführt und trägt an ihrem unteren Ende eine vierflügelige Luftschaube (9). Der elektrische Antriebsmotor (10) (ca. 3000 U/min.) sitzt auf einem Gestell außerhalb des Thermostaten.

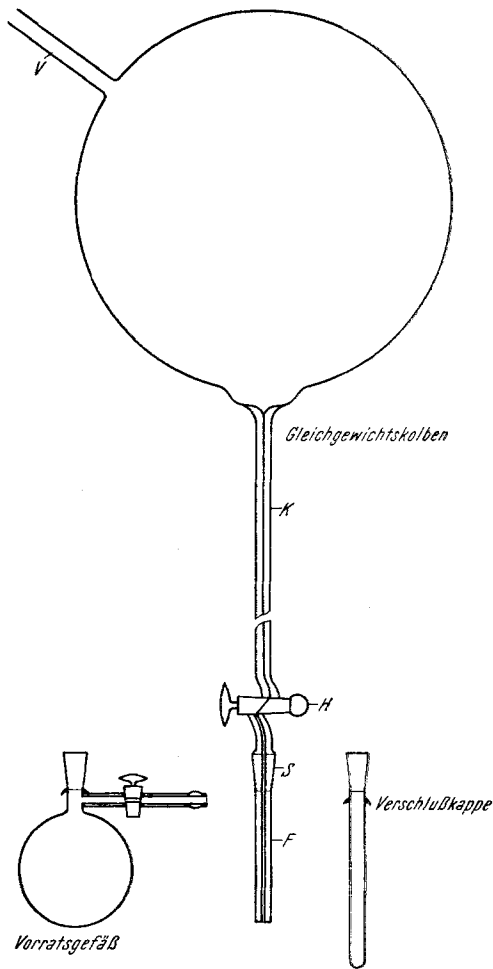


Abb. 1.

Der Thermostat ist mit drei Heizwiderständen (11 bis 13) ausgerüstet. Die zwei an den Seitenwänden befestigten Heizgitter (11, 12) sollen als Dauerheizung (zusammen ca. 300 Watt) den größten Teil des ständigen Wärmeverlustes kompensieren. Das dritte Heizgitter (13) direkt unter

dem Ventilator wird als Zusatzheizung (ca. 60 Watt) durch Kontaktthermometer gesteuert. Bei der geringen Wärmekapazität des Luftvolumens muß die Dauerheizung durch einen Eisenwasserstoffwiderstand stabilisiert werden. Durch je einen in Serie und Reihe zur Dauerheizung geschalteten Widerstand kommt man bei verschiedenen Heizstärken mit dem gleichen Eisenwasserstoffwiderstand aus. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten wurde mit geeichten Thermoelementen geprüft. Sie betrug $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

Da man mit dieser Meßmethode meist bei Temperaturen arbeiten wird, die zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten liegen,

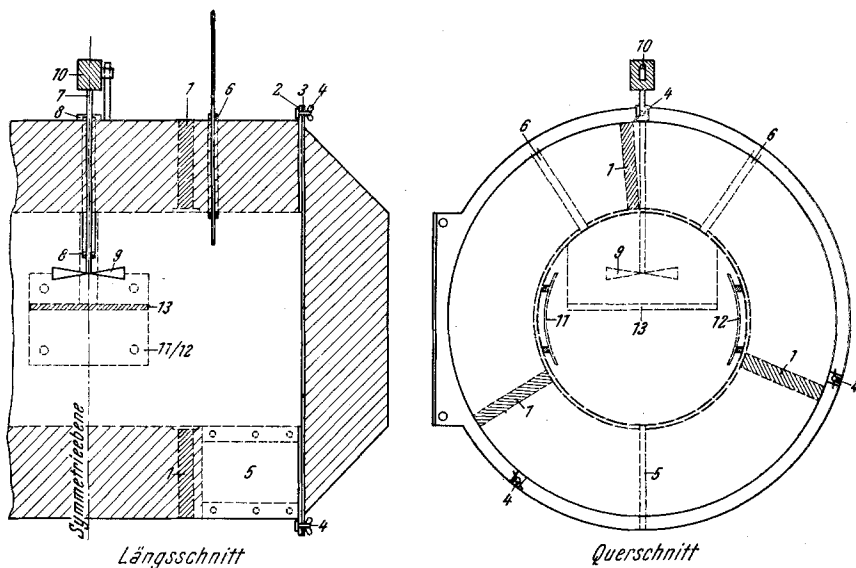


Abb. 2. Thermostat.

sind Gleichgewichtsdrucke bis zu einigen Atmosphären zu erwarten. Zur Druckmessung (siehe unten) schaltet man mehrere Quecksilbermanometer hintereinander. Zwei mit Quecksilber gefüllte Manometerrohre werden über ein Zwischenvolumen (50 bis 100 ccm) und einen Dreiweghahn miteinander verbunden. Das freie Ende des einen Manometers steht mit der Atmosphäre in Verbindung, während das freie Ende des anderen Manometers an einem 25-l-Manostaten angeschlossen ist. Bei einer Manometerlänge von 80 cm lassen sich mit dieser Anordnung Drucke bis zu drei Atmosphären messen. Man gibt hierzu in das Zwischenvolumen über den Dreiweghahn mit einem Handgebläse einen Überdruck von einer Atmosphäre. Der Gesamtdruck ergibt sich dann aus der Summe der Manometerstände zuzüglich des Atmosphärendruckes.

Die für jede Messung erforderlichen Gewichtsbestimmungen wurden auf einer Waage mit einer Höchstbelastung von 1 kg und einer Empfindlichkeit von 1 mg durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten bereitet bei der großen Oberfläche des Kolbens die Reproduzierbarkeit der Wasserrhaut. Um mit kurzen Wägezeiten auszukommen, wurde der trockene Kolben mit einem Wildleder gut abgerieben und sofort in die mit Chlorcalcium beschickte Waage gebracht. Nach genau 1 Std. Verweilzeit bei konstanter Temperatur wurde er gewogen.

Durchführung der Messung.

Der gut gereinigte und ausgeheizte Kolben wird zunächst evakuiert. Der Ansatz V wird abgeschmolzen. Als Dichtungsmittel des Hahnes kann man bei Kohlenwasserstoffen sirupöse Phosphorsäure verwenden. Bei Systemen mit einer basischen Komponente hat sich „Alipon“ in Verbindung mit Graphit bewährt. Siliconfette sind wegen ihrer Eigenschaft, alle Oberflächen mit einer dünnen Schicht zu überziehen, ungeeignet. Der evakuierte Kolben wird gewogen. In das ausgeheizte Vorratsgefäß bringt man eine ausreichende Menge der Mischung und verbindet es über den Schliff (S) mit der Kapillare des Gleichgewichtskolbens. Durch mehrfaches Ausfrieren mit Aceton-Kohlensäure, Evakuieren und Wiederauftauen wird die Mischung entlüftet. Die so von gelösten Gasen befreite Flüssigkeit läßt man durch die Kapillare in den Gleichgewichtskolben einströmen. Ein Rest der Ausgangsmischung wird zur Analyse zurückbehalten. Der im unteren Teile der Kapillare noch befindliche Rest an Flüssigkeit wird unter Vakuum herausdestilliert. Nach erneuter Wägung wird der Kolben in den Thermostaten gebracht. Man setzt ihn so ein, daß nur der Kapillarhahn aus der Öffnung herausragt. Die Gleichgewichtseinstellung erfordert 2 bis 3 Stdn.

Zur Druckmessung verbindet man nun den herausragenden Teil der Kapillare mit dem Manostaten. Durch kurzes Öffnen läßt man ein wenig Flüssigkeit in den unteren Kapillarteil einfließen. Durch Preßluft steigert man den Druck im Manostaten solange, bis bei voll geöffnetem Hahn (H) weder Flüssigkeit ein- noch ausströmt. Die Übereinstimmung der einzelnen Druckmessungen beträgt ± 1 Torr. Der so ermittelte Druck bedarf noch einer Korrektur. Gleichsinnig mit dem Dampfdruck wirkt die im Kolben und Kapillare stehende Flüssigkeitssäule. Ihre Höhe und Dichte sind nicht genau festlegbar. Man berechnet daher die Korrektur zweckmäßig mit einem mittleren Wert über den gesamten Meßbereich. Die entgegengesetzt wirkenden Kapillarkräfte können im allgemeinen vernachlässigt werden. Der durch die Korrektur bedingte Fehler beträgt im ungünstigsten Falle ± 2 Torr.

Nachdem man den Gleichgewichtsdruck ermittelt hat, läßt man die flüssige Phase durch die Kapillare in ein leeres Vorratsgefäß ab. Die ersten Tropfen werden dabei verworfen. Während die heiße Flüssigkeit ausfließt, kühlt man, um Verdunstungsverluste zu vermeiden, das Substanzgefäß mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch und beobachtet den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare. Sobald dieser abreißt, das heißt alle Flüssigkeit ausgeflossen ist, schließt man den Hahn. Die entnommene flüssige Phase wird analysiert, der Kolben wiederum gewogen.

Aus den ermittelten Gewichten von Ausgangsmischung, Gleichgewichtsflüssigkeit und Dampf läßt sich in Verbindung mit den bekannten Molen-

brüchen die Zusammensetzung des Dampfes berechnen. Damit stehen sämtliche Gleichgewichtsdaten zur Verfügung.

Bei Systemen mit großen Dampfdruckdifferenzen der reinen Komponenten tritt noch eine weitere Schwierigkeit auf. Im Bereiche der leichter flüchtigen Komponente wird der Gehalt an schwerer flüchtiger Komponente im Dampf sehr klein. Mit der oben beschriebenen Differenzmethode würde daher der Fehler in diesem Gebiete stark anwachsen. Für das Gebiet $x' > 0,6$ wurde bei Systemen mit Anilin als schwerflüchtiger Komponente ein anderer Weg eingeschlagen: Nachdem man das Gesamtgewicht des Dampfes bestimmt hat, wird der Kolben geöffnet und der bei Zimmertemperatur kondensierte Dampf mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der Kolben wird mehrmals mit Säure nachgespült. Man erfaßt so die gesamte Anilinnmenge als Chlorhydrat, da der Partialdruck des Anilins bei Zimmertemperatur praktisch vernachlässigt werden kann. Das Anilin wird dann maßanalytisch bestimmt. Bei dieser Methode benötigt man nicht mehr Gewicht und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

Analyse und Reinigung der Substanzen.

Die Molenbrüche der einzelnen Gemische wurden über die Brechungsindizes bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindizes wurde durch Testgemische ermittelt. Zur Messung wurde ein *Pulfrich*-Refraktometer mit heizbarem Prisma verwendet. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampflampe.

Tabelle 1.

	n_D^{20}	
	exp.	Lit. ⁴
Benzol.....	1,50110	1,50115
Cyclohexan ...	1,42637	1,42630
Anilin	1,58619	1,58632

Zur maßanalytischen Bestimmung des Anilins wurde das Anilinchlorhydrat nach *Riedel*³ mit einer eingestellten Bromid-Bromat-Lösung titriert.

Die Substanzen wurden, wie früher an anderer Stelle² beschrieben, gereinigt. Die vorstehende Tabelle 1 gibt die Brechungsindizes im Vergleich mit neuen Literaturwerten.

Fehlergrenzen.

Die Brechungsindizes ließen sich auf $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten festlegen. Die Molenbrüche konnten damit unter Berücksichtigung eventueller Verdunstungsverluste mit einem Absolutfehler von 0,0005 bis 0,0007 bestimmt werden. Nach der Differenzmethode ergibt sich für die Dampfkonzentration ein Absolutfehler von $\pm 0,0015$ bis 0,002. Maßanalytisch ließ sich Anilin mit einem relativen Fehler von 1% bestimmen.

Die Temperatur wurde mit einem geeichten, in Zehntelgrade geteilten Thermometer gemessen. Die Schwankungen betragen im Mittel $\pm 0,05^\circ \text{C}$, aber nie mehr als $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

³ *R. Riedel*, Z. physik. Chem. **56**, 243 (1906).

⁴ *J. Timmermans*, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. New York. 1950.

Die Reproduzierbarkeit der Gewichtsbestimmung betrug ± 5 mg.

Bei der Druckmessung muß man berücksichtigen, daß das bei Zimmertemperatur entlüftete Gemisch noch Gasreste enthalten kann, die erst bei höheren Temperaturen entbunden werden. Dieser Fehler ist schwer abschätzbar. Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen ergab sich ein mittlerer Fehler von $\pm 0,5\%$.

Prüfung der Apparatur.

Von dem System Benzol—Cyclohexan liegen gut übereinstimmende Literaturwerte^{5, 6} vor. Die isobaren Meßwerte wurden dynamisch erhalten. Die dynamische Methode liefert hier thermodynamisch konsistente Werte, da die Siedepunktsdifferenz der reinen Komponenten sehr gering ist (ca. $0,7^\circ\text{C}$). Das System Benzol—Cyclohexan eignete sich daher gut zur Prüfung der neuen Apparatur.

Um die isothermen Messungen mit den früheren isobaren Messungen vergleichen zu können, wurde die Temperatur von $79,5^\circ\text{C}$ als mittlere Temperatur zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten gewählt. Da der Druck bei isothermer Messung nur um ± 40 Torr von 760 Torr abweichen wird (abgeschätzt aus der Dampfdruckkurve der reinen Stoffe), und die Temperaturkorrektur der Aktivitätskoeffizienten innerhalb von $\pm 2^\circ\text{C}$ sehr gering ist, ist ein solcher Vergleich statthaft. Der Fehler wird weiterhin dadurch verringert, daß zum Vergleich die Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten benutzt werden. Das hierbei eingehende Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Stoffe $\frac{p_{o_2}}{p_{o_1}}$ ist in diesem Temperaturintervall fast temperaturunabhängig.

Die Meßergebnisse wurden nach *Redlich* und *Kister*⁷ geprüft. Es wurden aus den relativen Flüchtigkeiten α die Verhältnisse der beiden Aktivitätskoeffizienten $\frac{f_1}{f_2}$ berechnet und gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase x' aufgetragen. Wie an anderer Stelle⁵ gezeigt wurde, ist unter den angeführten Bedingungen die Realgaskorrektur vernachlässigbar klein. Man kann daher für die Berechnung ansetzen:

$$\log \alpha + \log \frac{p_{o_2}}{p_{o_1}} = \log \frac{f_1}{f_2}. \quad (1)$$

Der Fehler durch die Vernachlässigung der Realgaskorrektur wird noch dadurch verkleinert, daß die Korrekturgrößen von gleicher Größenordnung sind und sich so herausheben. Man kann daher in diesem Falle auf die Druckmessung verzichten.

⁵ F. Woerner, Dissertation Tübingen (1953).

⁶ L. Sieg, Chem. Ing. Techn. **22**, 322 (1950).

⁷ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 (1948).

Tabelle 2.

(1) Benzol—Cyclohexan (2), 79,5° C.

x_1' (Flüss.)	x_1'' (Dampf)	rel. Flüchtigkeit	$\log \frac{f_1}{f_2}$
0,136	0,173	1,33	0,117
0,143	0,174	1,26	0,093
0,166	0,204	1,29	0,104
0,280	0,318	1,20	0,072
0,303	0,336	1,16 ₃	0,058
0,516	0,519	1,01 ₃	— 0,001
0,528 ₅	0,529	1,00 ₂	— 0,006
0,607	0,596	0,95 ₆	— 0,027
0,749	0,725	0,88	— 0,061
0,871 ₅	0,841	0,78	— 0,115
0,900	0,870	0,74	— 0,136

In Tabelle 2 sind die Meßpunkte zusammengestellt, die in Abb. 3 graphisch dargestellt sind. Die Genauigkeit der f_1/f_2 -Werte beträgt bei großen und kleinen Molenbrüchen der flüssigen Phase $\pm 2,5\%$, während sich im mittleren Konzentrationsbereich der Fehler auf $\pm 1\%$ verringert. Die *Redlich-Kistersche* Prüfung verlangt für konsistente thermodynamische Werte

$$\int_0^1 \left(\log \frac{f_1}{f_2} \right) dx' = 0. \quad (2)$$

Die durch die experimentellen Werte gelegte Kurve genügt dieser Forderung. Sie läßt sich durch die Gleichung

$$\log \frac{f_1}{f_2} = B(1 - 2x_1') + C[6x_1'(1 - x_1') - 1] + D(1 - 2x_1')[1 - 8x_1'(1 - x_1')] \quad (3)$$

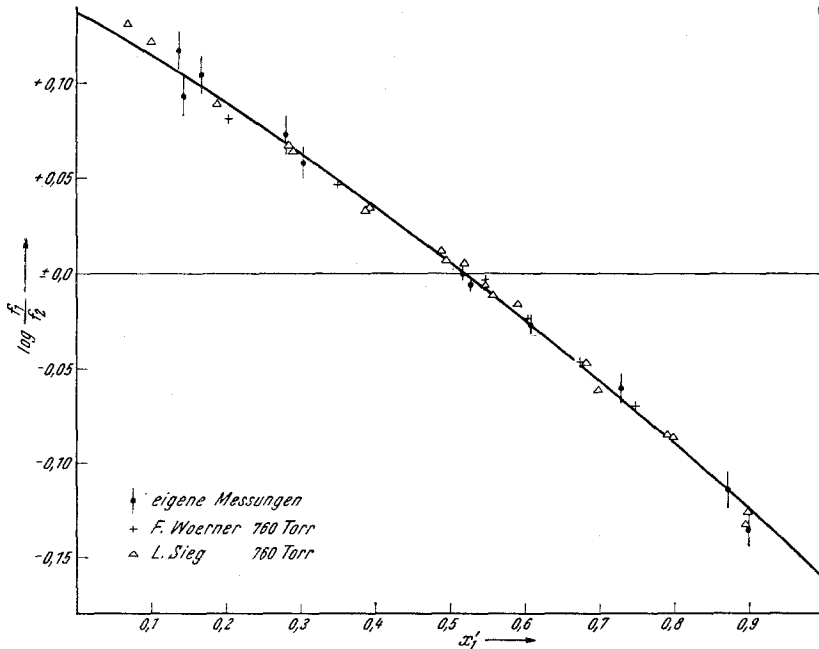


Abb. 3. (1) Benzol—Cyclohexan (2), 79,5° C.

Tabelle 3.
(1) Benzol—Anilin (3),
119,3° C.

x_1' (Flüss.)	x_1'' (Dampf)	p Torr (Gesamt- druck)
0,172 ₅	0,865	610
0,209	0,888	715
0,288	0,916	875
0,315	0,920	944
0,317	—	933
0,455	0,950	1209
0,472	0,952	1250
0,692	—	1640
0,714	0,977 ₄	1670
0,801	0,983 ₂	1817
0,802	—	1818
0,879	0,989 ₄	1957
0,893	0,990 ₅	1980

Tabelle 4.

x_1' (Flüss.)	f_1 Benzol	f_3 Anilin	$\log \frac{f_1}{f_3}$
0,172 ₅	1,46	1,00 ₃	0,163
0,209	1,41	1,01	0,143
0,288	1,32	1,03	0,107
0,315	1,30	1,06	0,088
0,455	1,19	1,09	0,036
0,472	1,18	1,11	0,026
0,714	1,06	1,38	— 0,115
0,801	1,03	1,47	— 0,156
0,879	1,01 ₂	1,62	— 0,205
0,893	1,00 ₇	1,66	— 0,217

mit den Konstanten $B = + 0,149$,
 $C = + 0,012$, $D = \pm 0$ darstellen.

Zum Vergleich sind in Abb. 3 auch
die Messungen von *L. Sieg*⁶ und *F. Woer-*

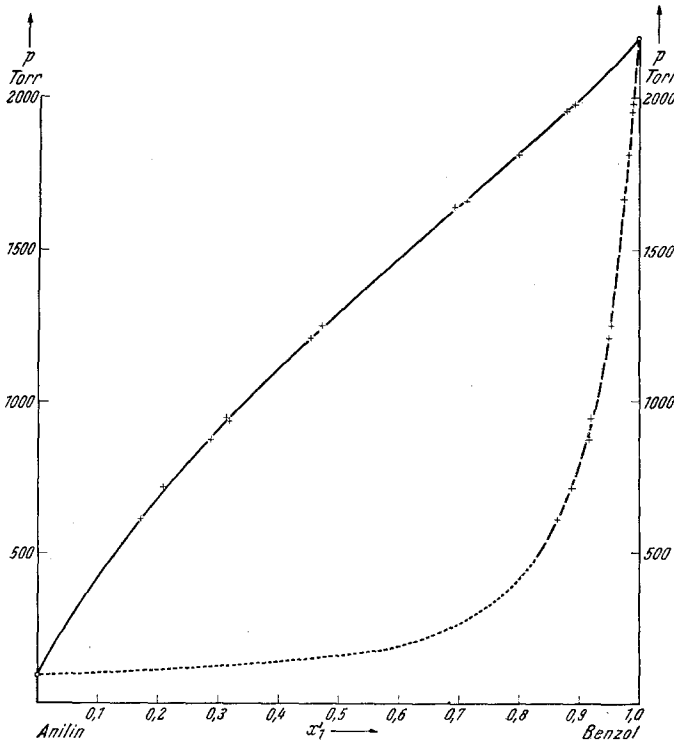


Abb. 4. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

ner⁵ bei 760 Torr eingetragen. Der aus den Meßgenauigkeiten dieser Autoren berechenbare Fehler von f_1/f_2 beträgt ± 1 bis 1,5%. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, streuen jedoch die Meßwerte in gleicher Größenordnung wie die

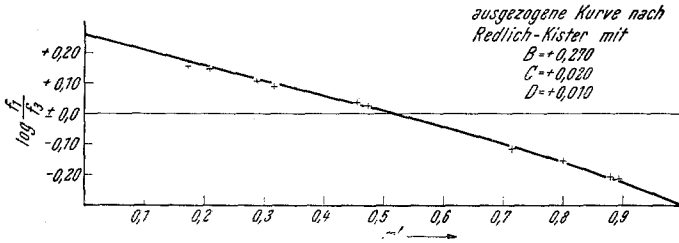


Abb. 5. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

der vorliegenden Messung. Die Untersuchung zeigt, daß mit der beschriebenen Methode thermodynamisch konsistente Werte erhalten werden können.

Messungen am System Benzol—Anilin.

In Anwendung der Apparatur wurden mehrere Systeme mit einer schwerflüchtigen Komponente untersucht, von denen als Beispiel die Gleichgewichtsmessungen am System Benzol—Anilin bei 119,3° C herausgegriffen seien. Die Meßwerte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die

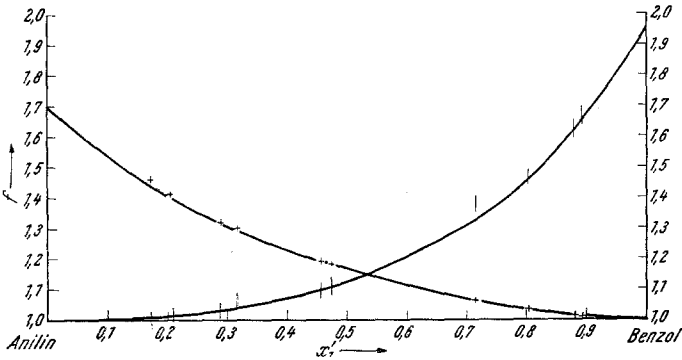


Abb. 6. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

Dampfdruckkurve in Abb. 4 zeigt eine positive Abweichung von der idealen Geraden. Daß der Gesamtdruck auch bei dieser Temperatur noch maßgebend vom Partialdruck des Benzols beeinflusst wird, zeigt der bei sehr hohen Benzolkonzentrationen auftretende Wendepunkt. Aus den Meßdaten wurden unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur² die Aktivitätskoeffizienten und deren Verhältnisse berechnet. Sie sind in Tabelle 4 und Abb. 5 und 6 dargestellt. Die Prüfung nach Redlich-Kister ergab auch bei diesem System thermodynamische Konsistenz. Die Meßwerte schmiegen sich innerhalb der Fehlergrenze der die Flächengleichheit erfüllenden Kurve an.