

**Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 7. Mitt.:**  
Dampfdruckmessungen an binären, azeotropen Systemen  
und ihre Auswertung mit Hilfe des Matrizenkalküls

Von

**F. Gölls und A. Höpfner**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Ruprecht-Karl-Universität  
in Heidelberg (Deutschland)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1965)

An Hand zweier binärer Systeme (Äthylamin/n-Butan und Benzol/Äthanol) wird die Anwendbarkeit verschiedener Ansätze zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und zur Zerlegung der Totaldrucke in die Partialdrucke diskutiert. Die Koeffizienten des *Margules*-Ansatzes werden mit Hilfe des Matrizenkalküls hergeleitet. Für stark assoziierende Systeme wird die praktische Anwendbarkeit von Ansätzen mit logarithmischen Zusatzgliedern und ihre Auswertbarkeit nach der Methode der kleinsten Quadrate besprochen. Der *Margules*-Ansatz mit wenigstens vier Parametern vermag die Verhältnisse im stark verdünnten Bereich richtig wiederzugeben und ist zufolge seiner thermodynamischen Konsistenz jedem Ansatz mit logarithmischen Gliedern vorzuziehen. Voraussetzung für seine uneingeschränkte Anwendbarkeit ist allerdings die Benützung einer modernen elektronischen Rechenanlage.

Various statements for the calculation of activity coefficients are discussed for the two binary systems ethylamin/n-butane and benzene/ethanol. The statement of *Margules* is deduced under application of the matrix calculation. Statements with logarithmic terms are used for systems with considerable association. The method of *Gauss* of the smallest squares is shown to be applied in first and second approximation. The statement of *Margules* with at least four parameters is able to describe correctly the thermodynamic conditions in very diluted concentrations. This statement must therefore be preferred to all

these ones with logarithmic terms. In making use of the statement of *Margules* a modern electronic computer has to be employed, if the number of the parameters increases.

Molare Größen binärer Systeme mit einer stark assoziierenden Komponente lassen sich mit einem *Margules*- oder *Van Laar*-Ansatz häufig nur schlecht darstellen. Vor dem Aufkommen der elektronischen Rechenanlagen war es daher das Bestreben, mit wenig Konstanten in möglichst erster oder zweiter Näherung die Dampfdrucke binärer Systeme exakt zu beschreiben. So haben *Musil* und *Breitenhuber*<sup>1</sup> schon 1954 einen Ansatz mit zwei Konstanten vorgeschlagen. Dieselben Autoren<sup>2</sup> haben schon früher einen Ansatz mit logarithmischen Termen angegeben. Solche Ansätze werden auch von *Mausser* und *Kortüm*<sup>3</sup> zur Beschreibung der *AK* binärer Systeme mit einer stark assoziierenden Komponente vorgeschlagen. Gegen derartige Ansätze ist aber einzuwenden, daß bei ihrer Anwendung das *Raoult*sche Gesetz nicht erfüllt ist. Eine systematische Herleitung soll dies näher erläutern.

Für die Auswertung von Dampfdruckisothermen über binären Mischungen wird die Gleichung von *Gibbs*, *Duhem* und *Margules* (hier und im folgenden kurz *DM*-Gl. genannt) in der Form

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{d x_1} = x_2 \frac{d \ln f_2}{d x_2} \tag{1}$$

verwendet.  
Der Ansatz

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \sum_{v=2}^n a_v x_2^v \\ \ln f_2 &= \sum_{v=2}^n b_v x_1^v \end{aligned} \tag{2}$$

erfüllt (1) für jedes beliebige  $n$ , wenn zwischen den  $a_v$  und den  $b_v$ , jeweils] als Spaltenvektoren geschrieben, die Bedingung

$$a = \mathfrak{M} \cdot b \tag{3}$$

besteht. Hierin ist

$$\mathfrak{M} = \{m_{kl}\} = \left\{ (-1)^k \cdot \frac{l}{k} \binom{l-2}{k-2} \right\} \quad (k, l = 2, 3, 4 \dots)$$

<sup>1</sup> *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allgem. Wärmetechnik 5, 103 (1954).

<sup>2</sup> *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 57, 423 (1953).

<sup>3</sup> *H. Mausser*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 62, 895 (1958).

Weil aus Symmetriegründen auch  $b = \mathfrak{M} \cdot a$  gilt, wird  $\mathfrak{M}^2$  die Einheitsmatrix.

$$\mathfrak{M}^2 = E = 1$$

Die ersten Elemente von  $\mathfrak{M}$  lauten

$$\begin{pmatrix} 1 & \frac{3}{2} & 2 & \frac{5}{2} & 5 & \frac{7}{2} \\ 0 & -1 & -\frac{8}{3} & -5 & -8 & -\frac{35}{3} \\ 0 & 0 & 1 & \frac{15}{4} & 9 & \frac{35}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -\frac{24}{5} & -14 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{35}{6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ \vdots & \cdot & & & & \cdot \\ \vdots & & & & & \cdot \\ \vdots & & & & & \cdot \end{pmatrix}$$

Läßt man in (2) auch Glieder mit  $\nu = 1$  zu, so kann (1) nur erfüllt werden, wenn man zusätzlich Glieder mit  $\ln x$  einführt. So folgt aus

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= a_1 x_2 + \sum_2^n a_\nu x_1^\nu \quad \text{wegen (1)} \\ \ln f_2 &= -a_1 (x_1 + \ln x_2) + \sum_2^n b_\nu x_1^\nu. \end{aligned} \tag{4}$$

Wegen

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_1}{d x_1} = -a_1 \neq 0$$

erscheint damit für die Komponente 1 das *Raoult'sche* Gesetz nicht erfüllt.

Weiter wird dann

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2 = \begin{cases} 0 & \text{für positives } a_1 \\ \infty & \text{für negatives } a_1. \end{cases}$$

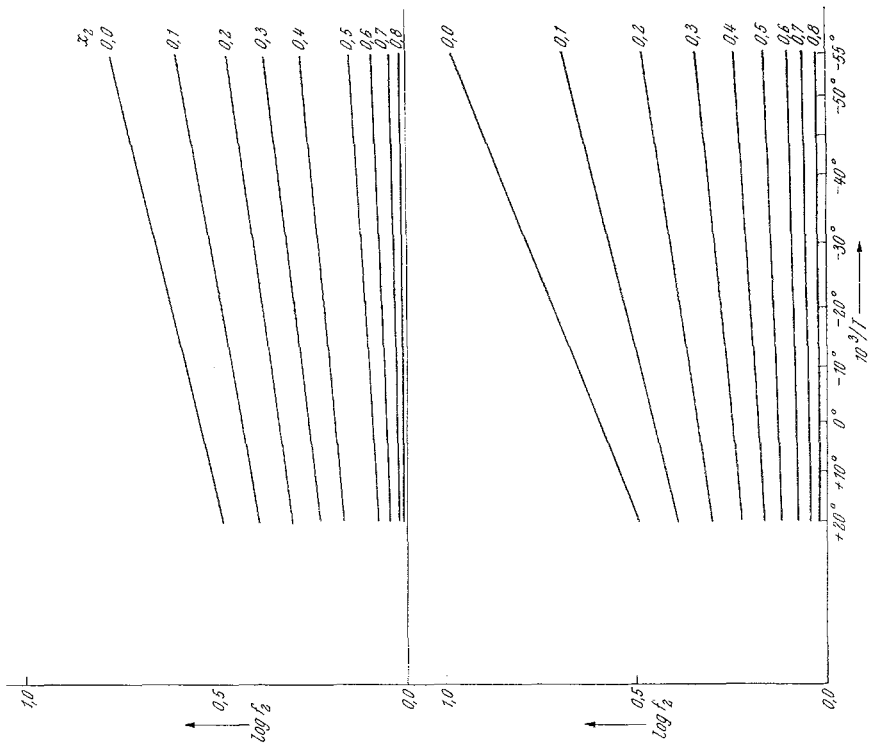


Abb. 2. System n-Butan/Äthylamin. Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vom Kehrwert der Absoluten Temperatur; Abszisse  $10^3/T$ , Ordinate  $\log f_i$ . Oberes Feld  $\log f(\text{n-Butan})$ . Unteres Feld  $\log f(\text{Äthylamin})$ .

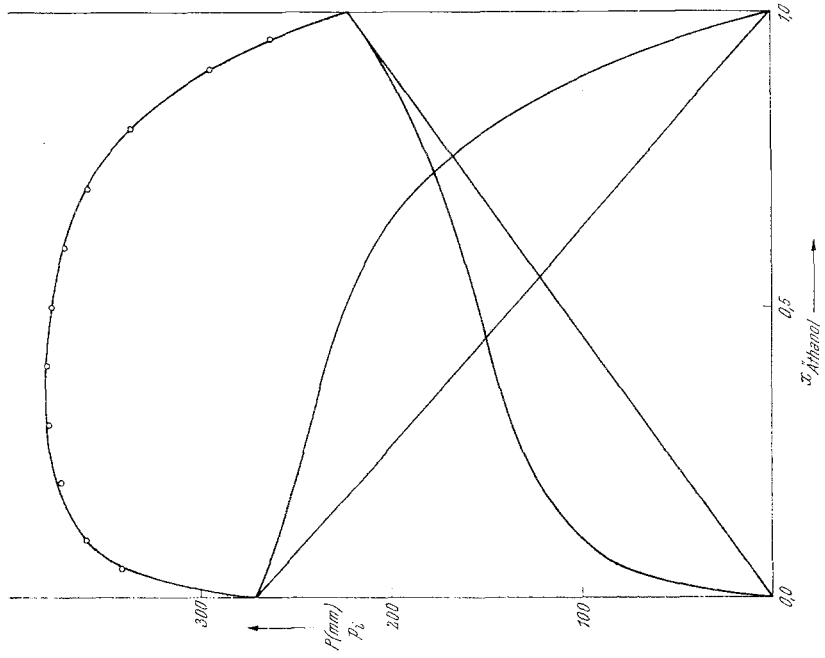


Abb. 1. Total- und Partialdampfdruck des Systems Benzol/Äthanol. —○— . . . . . Werte der 2. Näherung nach *Mauser*, ausgeglichen nach der Methode der kleinsten Quadrate

Die in (4) fehlende Symmetrie gegenüber einer Vertauschung der Komponenten hat der von *Musil*<sup>1</sup> ursprünglich vorgeschlagene Ansatz

$$\ln f_1 = a_0 \ln x_1 + a_1 x_2 + \sum_2^n a_\nu x_2^\nu$$

$$\ln f_2 = (a_0 - a_1) \ln x_2 - a_1 x_1 + \sum_2^n b_\nu x_1^\nu, \quad (5)$$

bei dem allerdings wegen

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_1}{d x_1} = a_0 - a_1 \neq 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_2}{d x_2} = a_0 \neq 0$$

für beide Komponenten das *Raoult*sche Gesetz nicht erfüllt wird.

Tabelle 1. Zahlenwerte für den Ausdruck  $-(x_1 + \ln x_2)$  des Ansatzes nach *Mauser—Kortüm* für runde Werte von  $x_2$

$x_2$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$-(x_1 + \ln x_2)$	2,0462	1,403	0,8098	0,5042	0,3137	0,1932
$x_2$	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	
$-(x_1 + \ln x_2)$	0,1108	0,0567	0,0232	0,0055	0,0014	

Tabelle 2. System Benzol/Äthanol, Ansatz nach *Mauser—Kortüm*, Parameter  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  in zweiter Näherung für die von *Schreinemakers* gemessenen Isothermen

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$m_{\xi_1}$	$m_{\xi_2}$
34,8	0,26237	0,37819	0,04	0,07
50	0,24107	0,38577	0,013	0,019
60	0,20754	0,42887	0,021	0,032
66	0,0673	0,4923	0,032	0,029

Tabelle 3. System n-Butan/Äthylamin, Ansatz nach *Mauser—Kortüm* und Ansatz nach *Musil—Breitenhuber*, Parameter der zweiten Näherung für die von *Höpfner* gemessenen Isothermen

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$X_1$	$X_2$
+ 20	0,0419	0,4304	0,5213	0,4553
0	0,0413	0,4995	0,5756	0,5276
- 20	0,0624	0,5381	0,6692	0,5878
- 40	0,1203	0,5384	0,7467	0,6562
- 55	0,1576	0,5500	0,8800	0,6780

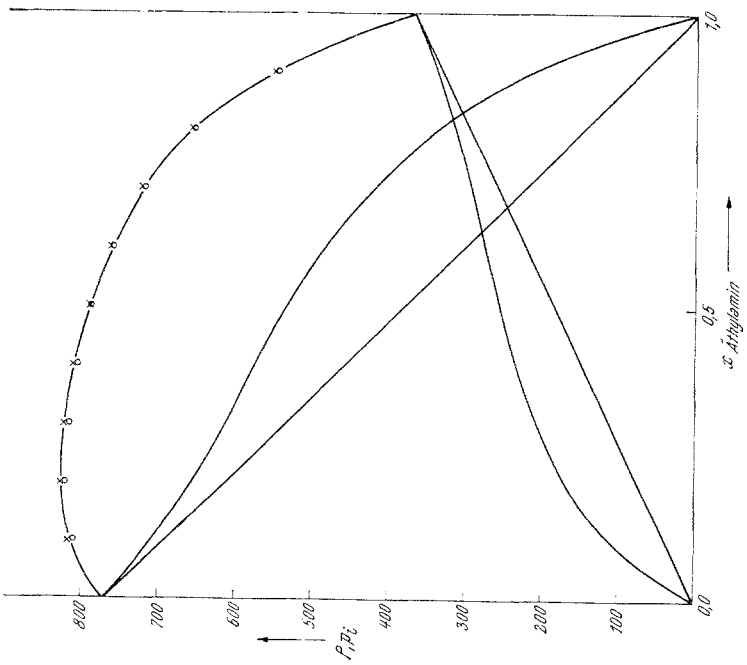


Abb. 3. System Aethylamin/n-Butan. Total- und Partialdrucke bei 0°C, errechnet mit 5 Parametern nach *Margules*  
 ———— O ———— 2. Näherung *Müstl*  
 ———— X ———— 2. Näherung *Mausser*

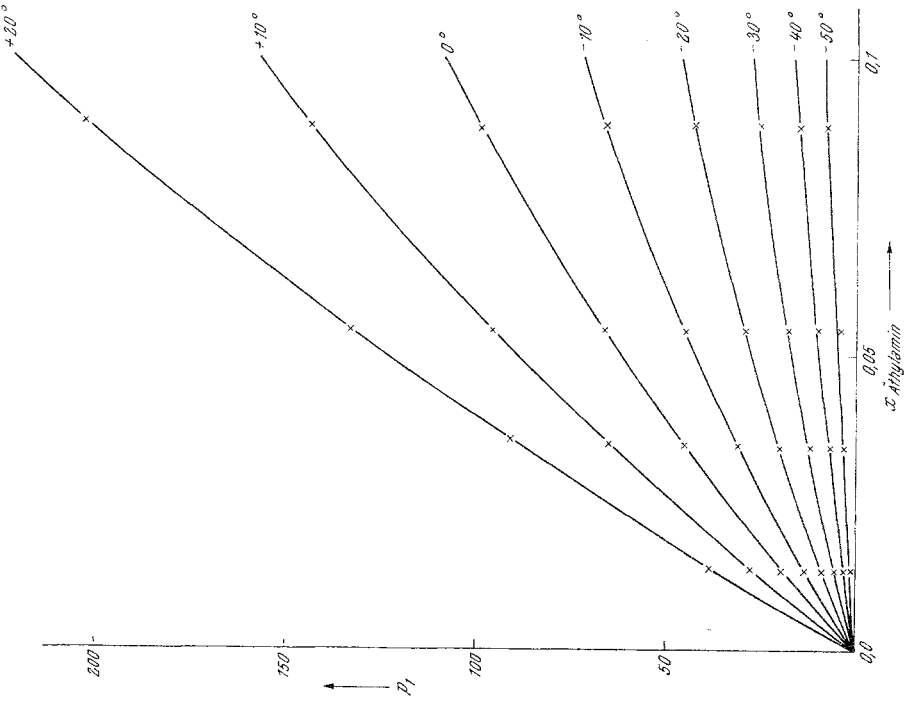


Abb. 4. Partialdrucke des Aethylamins im Bereich von  $x = 0,0$  bis  $0,1$  für acht der untersuchten Temperaturen ..... X ..... experimentell gefundene Werte

Tabelle 4. System Äthylamin/n-Butan, Parameter des Ansatzes

°C	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
I. 4 Konstanten					
+ 20	+ 1,29003	— 0,68366	+ 0,51028	+ 0,03423	
+ 10	+ 1,39653	— 0,87763	+ 0,76778	— 0,02932	
0	+ 1,48195	— 0,90897	+ 0,72929	+ 0,07076	
— 10	+ 1,51047	— 0,59844	— 0,04232	+ 0,66145	
— 20	+ 1,58559	— 0,5768	— 0,28374	+ 0,96008	
— 30	+ 1,62865	— 0,43632	— 0,65043	+ 1,28815	
— 40	+ 1,74359	— 0,54662	— 0,84784	+ 1,68236	
— 45	+ 1,80497	— 0,47579	— 1,2741	+ 2,05388	
— 50	+ 1,66967	+ 0,40379	— 2,82682	+ 2,96398	
— 55	+ 2,05327	— 1,36618	+ 0,01737	+ 1,55881	
II. 5 Konstanten					
+ 20	+ 1,27095	— 0,51645	+ 0,01003	+ 0,64644	— 0,26214
+ 10	+ 1,41868	— 1,07236	+ 1,35384	— 0,75066	+ 0,31041
0	+ 1,39667	— 0,15599	— 1,55095	+ 2,8941	— 1,22118
— 10	+ 1,51052	— 0,5989	— 0,0409	+ 0,65968	+ 0,00077
— 20	+ 1,61104	— 0,80273	+ 0,40659	+ 0,09787	+ 0,37575
— 30	+ 1,69396	— 1,01772	+ 1,13322	— 0,94837	+ 0,97801
— 40	+ 1,77234	— 0,80388	— 0,05688	+ 0,68677	+ 0,43681
— 45	+ 2,10458	— 3,15652	+ 6,99761	— 8,37196	+ 4,57924
— 50	+ 1,82009	— 0,94255	+ 1,33161	— 2,28294	+ 2,30676
— 55	+ 2,15972	— 2,32351	+ 2,98593	— 2,19902	+ 1,6566

Hier wird auch

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} f_1 = \begin{cases} 0 & \text{für negatives } a_0 \\ \infty & \text{für positives } a_0 \end{cases}$$

und

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2 = \begin{cases} 0 & \text{für negatives } (a_0 - a_1) \\ \infty & \text{für positives } (a_0 - a_1). \end{cases}$$

Wegen der singulären Eigenschaften der Ansätze (4) und (5) wird von ihnen das Verhalten der Aktivitäten in den Grenzgebieten ( $x_1 \rightarrow 0$  bzw.  $x_1 \rightarrow 1$ ) nicht richtig wiedergegeben. Von *Haase*<sup>4</sup> wurde darauf hingewiesen, daß die thermodynamischen Grenzgesetze (*Raoult*, *Henry*) zwar nicht aus Gl. (1) folgen, aber sich unmittelbar ergeben, wenn man auf Grund der den Ansätzen (4) und (5) innewohnenden Komplikationen in den Randgebieten den Ansatz (2) vorzieht.

Wenn dennoch in zahlreichen Publikationen die Ansätze (4) und (5) verwendet werden, sind hierfür *praktische* Gründe maßgebend. Wie wir weiter unten zeigen, lassen sich mit Hilfe des Ansatzes (4), selbst wenn man nur zwei Koeffizienten heranzieht, die experimentellen Dampfdrucke

<sup>4</sup> *R. Haase*, Z. Naturforsch. **8a**, 380 (1953).

von *Margules* für 4 und 5 Konstanten für 10 Temperaturen

$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
+ 1,37068	— 0,84824	+ 0,63864	— 0,03423	
+ 1,54236	— 1,0232	+ 0,65784	+ 0,02932	
+ 1,75395	— 1,38957	+ 0,99462	— 0,07076	
+ 2,18179	— 2,59594	+ 2,4381	— 0,66145	
+ 2,55311	— 3,46695	+ 3,31655	— 0,96008	
+ 2,89367	— 4,26994	+ 4,18013	— 1,28815	
+ 3,43387	— 5,60424	+ 5,46099	— 1,68236	
+ 3,67777	— 6,39599	+ 6,42794	— 2,05388	
+ 4,03167	— 7,68551	+ 8,28811	— 2,96398	
+ 3,93577	— 6,47419	+ 5,86291	— 1,55881	
+ 1,34601	— 0,64536	+ 0,07491	+ 0,61183	— 0,26214
+ 1,57239	— 1,26787	+ 1,33259	— 0,37933	+ 0,31041
+ 1,63249	— 0,40917	— 1,68874	+ 2,96795	— 1,22118
+ 2,18186	— 2,59656	+ 2,4398	+ 0,66366	+ 0,00077
+ 2,59204	— 3,77684	+ 4,15534	— 1,90147	+ 0,35575
+ 2,99692	— 5,08641	+ 6,37892	— 3,74608	+ 0,97801
+ 3,48085	— 5,97323	+ 6,44976	— 2,78344	+ 0,43681
+ 4,17283	— 10,27789	+ 16,81592	— 13,6084	+ 4,57924
+ 4,28243	— 9,64783	+ 13,53146	— 8,78953	+ 2,30676
+ 4,11858	— 7,89669	+ 9,64903	— 5,75267	+ 1,6566

auch im Falle starker Abweichungen vom idealen Verhalten befriedigend darstellen und zwar besser als mit Ansatz (2) mit der gleichen Anzahl von Koeffizienten. Wenn genaue Messungen in den Grenzgebieten ( $x_1 < 0,1$  und  $x_1 > 0,9$ ) vorliegen, kann eine befriedigende Darstellung der experimentellen Daten nur mit Ansätzen erreicht werden, die neben (1) auch die Grenzgesetze exakt erfüllen.

Aus Messungen von *Höpfner*<sup>5</sup> am System Äthylamin—n-Butan bei 10 Temperaturen von + 20° bis herunter zu — 55° ging hervor, daß ein einfacher *Redlich—Kisterscher* Ansatz mit nur drei Parametern die Verhältnisse nicht recht genau wiedergibt. Wir gingen daher zum *Margules*-Ansatz mit vier und fünf Parametern über. Für dasselbe System wurde außerdem nach dem Verfahren von *Huditz*<sup>6</sup> aus dem azeotropen Punkt die Berechnung der Konstanten nach *Mausser*<sup>3</sup> durchgeführt und mit diesem Ansatz die Totaldrucke bis zur zweiten Näherung bestimmt. Der einfache zweiparametrische *Musil—Breitenhuber*-Ansatz wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls untersucht (s. Tab. 3).

<sup>5</sup> *H. Wolff, A. Höpfner und H. M. Höpfner*, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie (früher Z. Elektrochem.) **68**, 410 (1964).

<sup>6</sup> *F. Huditz*, Z. Elektrochem. **56**, 155 (1952).



Der *Mauser*-Ansatz wurde erstmals nach der Methode der kleinsten Quadrate in Analogie zu *Musil* (l. c.) und *Barker*<sup>7</sup> für die Durchführung des Ausgleichsverfahrens entwickelt.

Es ergibt sich hierfür

$$P = p_1 + p_2 = p_{01} x_1 \cdot e^{\alpha_1 x_2 + \alpha_2 x_2^2} + p_{02} x_2 \cdot e^{-\alpha_1(x_1 + \ln x_2) + \alpha_2 x_1^2}$$

Die Fehlergleichungen von *Gauss*, kurz geschrieben

$$\begin{array}{ccc} [a_1 a_1] & [a_1 a_2] & [a_1 l] \\ & [a_2 a_2] & [a_2 l] \end{array} \quad (6)$$

enthalten die Größen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $l$ . Diese sind durch folgende Beziehungen definiert:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{\partial P}{\partial \alpha_1} = p_1 \cdot x_2 - p_2 (x_1 + \ln x_2) \\ a_2 &= \frac{\partial P}{\partial \alpha_2} = p_1 x_2^2 + p_2 x_1^2 \\ l &= P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}} \end{aligned} \quad (7)$$

Hierin sind die Werte der ersten Näherung für die Parameter bzw. die Partialdrucke einzusetzen. Die Ausdrücke für  $-(x_1 + \ln x_2)$ , die zur Produktbildung benötigt werden, sind für runde Molenbrüche in Tab. 1 wiedergegeben. Der Ansatz wurde am System Benzol/Äthanol, für das Literaturwerte von *Schreinemakers*<sup>8</sup> vorliegen, erprobt. Schon nach der zweiten Näherung ergaben sich gute Werte für die Partialdrucke. Tab. 2 bringt für die von *Schreinemakers* untersuchten Temperaturen die Werte der Konstanten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  in erster und zweiter Näherung, sowie die mittleren Fehler der Parameter. Für 50° zeigt Abb. 1 die Partial- und den Totdampfdruck des Systems.

Im System Äthylamin/n-Butan wurden mit drei, vier und fünf Konstanten die Aktivitätskoeffizienten errechnet und auf glatte Werte extrapoliert. Die Konstanten  $B$ ,  $C$  und  $D$  des dreikonstantigen Ansatzes finden sich bei *Wolff* und *Höpfner*<sup>5</sup>, die des vier- und fünfkongstantigen in Tab. 4. Abb. 2 bringt die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten (berechnet mit fünf Parametern) von der Temperatur. Es ergab sich, daß die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, gegen  $10^3/T$  aufgetragen, eine Gerade ergeben. Abb. 3 zeigt für 0° das vollständige Dampfdruckdiagramm des Systems. Die berechneten und experimentell gefundenen Partialdrucke in sehr verdünnter Lösung ( $x_i \ll 0,1$ ) werden in Abb. 4 wiedergegeben.

<sup>7</sup> J. A. Barker, Austral. J. Chem. **6**, 207 (1953).

Tab. 5 bringt für das System Äthylamin/n-Butan eine Auswahl der Totaldruckwerte in sehr verdünntem Bereich. Diese wurden aus insgesamt 25 gemessenen Punkten je Isotherme entnommen. Gleichzeitig werden die Fehler, die nach durchgeführter Näherung mit vier oder fünf Parametern übrigbleiben, angegeben.

Tabelle 5. System Äthylamin/n-Butan, Näherung und Fehler der durchgeführten Annäherung bei vier- und bei fünfparametrischer Rechnung für einige der untersuchten Temperaturen

	$x$	$P(\text{exp})$	vier Parameter		fünf Parameter	
			$P(\text{ber})$	$\Delta P$	$P(\text{ber})$	$\Delta P$
+ 20°	0,01414	1571,1	1570,88	+ 0,22	1570,82	+ 0,28
	0,03532	1594,2	1594,25	- 0,04	1594,15	+ 0,04
	0,05439	1612,2	1611,79	+ 0,41	1611,7	+ 0,50
	0,0887	1635,8	1636,16	- 0,36	1636,1	- 0,30
0°	0,01414	782,6	782,46	+ 0,13	782,3	+ 0,29
	0,03532	794,1	794,48	- 0,38	794,23	- 0,13
	0,05439	802,9	803,11	- 0,20	802,86	+ 0,03
	0,0887	814,7	814,42	+ 0,28	814,26	+ 0,43
- 20°	0,01414	343,3	343,46	- 0,15	343,48	- 0,18
	0,03532	349,2	349,18	+ 0,02	349,22	- 0,01
	0,05439	352,9	352,94	- 0,04	352,98	- 0,07
	0,0887	357,5	357,33	+ 0,16	357,36	+ 0,14
- 40°	0,01414	127,0	127,02	- 0,02	127,03	- 0,03
	0,03532	129,2	129,17	+ 0,03	129,19	+ 0,01
	0,05439	130,8	130,45	+ 0,34	130,47	+ 0,33
	0,0887	131,7	131,72	- 0,02	131,73	- 0,03
- 55°	0,01414	53,1	52,89	+ 0,21	52,89	+ 0,21
	0,03532	53,7	53,68	+ 0,02	53,68	+ 0,02
	0,05439	54,2	54,11	+ 0,09	54,11	+ 0,08
	0,0887	54,5	54,46	+ 0,03	54,48	+ 0,02

Diese Fehler liegen weit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, so daß die Näherung als praktisch vollständig bezeichnet werden darf.

Der eine von uns (F. G.) erlaubt sich, an dieser Stelle Herrn o. Prof. Dr. *Klaus Schäfer*, Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg, für die freundliche Aufnahme an seinem Institut zu danken.

Ferner seien folgende Instanzen dankbar erwähnt, die für das Zustandekommen des Studienaufenthaltes in Heidelberg Beiträge geleistet haben:

Das Kuratorium der Theodor-Körner-Stiftung in Wien,

Das Bundesministerium für Unterricht in Wien,

Das Amt der Steiermärkischen Landesregierung in Graz.