

## Zur Zusammensetzung des Dampfes bei der Destillation von Essigsäure—Wasser—Calciumchlorid-Gemischen (Kurze Mitteilung)

Von

**T. Schönfeld\***, **G. Unger** und **H. Weinke**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Januar 1968)

Die Zusammensetzung der Dampfphase im Gleichgewicht mit siedenden Gemischen aus Essigsäure, Wasser und Calciumchlorid ist mehrfach untersucht worden<sup>1-3</sup>. Die Ergebnisse einer dieser Arbeiten<sup>1</sup> wurden in Nachschlagewerke über Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte aufgenommen<sup>4, 5</sup>. In diesen Publikationen wurden keine Angaben über das Auftreten von Chlorwasserstoff in der Dampfphase gemacht. (In einer der genannten Arbeiten<sup>2</sup> wird zwar eine Bestimmung von Chlorid erwähnt, jedoch werden keine Ergebnisse mitgeteilt.)

Bei Versuchen, die am hiesigen Institut in Hinblick auf Verwendung des genannten Stoffgemisches im Rahmen einer Praktikumsaufgabe begonnen wurden, zeigte sich, daß in der Dampfphase beträchtliche Gehalte an Chlorwasserstoff auftreten. Die Kenntnis der Konzentrationen von

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. *J. W. Breitenbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *L. Garwin* und *K. E. Hutchison*, Ind. Engng. Chem. **42**, 727 (1950).

<sup>2</sup> *J. Ciparis*, Pirmoji Respublikine Chemiku Konferencija (1958), Lietuvos TSR Mokslu Akademijs Chemijos Ir Chemines Technologijos Institutas, Vilnius 1959, S. 49.

<sup>3</sup> *R. S. Ramalho*, *W. James* und *J. F. Carnahan*, J. Chem. Engng. Data **9**, 215 (1964).

<sup>4</sup> *Landolt—Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/2, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

<sup>5</sup> *W. B. Kogan* und *W. M. Frideman*, Handbuch der Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte, Berlin 1961 (Übersetzung aus dem Russischen, Leningrad 1957).

HCl in der Dampfphase ist für ein Verständnis der Gleichgewichte im untersuchten System und auch für eine Diskussion der Eignung eines Calciumchloridzusatzes für die Verbesserung der destillativen Essigsäure—Wasser-Trennung — insbesondere durch extraktive Destillation — von Interesse. Daher teilen wir hier die von uns gefundenen Werte über den Salzsäuregehalt der Dampfphase mit. Diese Daten sind als Ergänzung bzw. Korrektur zu den publizierten Daten<sup>1-5</sup> anzusehen. (Andere Autoren haben das in mancher Hinsicht ähnliche System Ameisensäure—Wasser—Calciumchlorid untersucht und hierbei auch die HCl-Gehalte der Dampfphase ermittelt<sup>6</sup>.)

Die Versuche wurden mit einer Apparatur durchgeführt, in der ein Gemenge aus siedender Flüssigkeit und Dampf nach dem Prinzip eines *Swietoslowski*-Ebullimeters ständig durch einen beheizten Siedekolben und einen Dampfraum zirkuliert. Die eingesetzte Flüssigkeitsmenge lag — entsprechend der Größe des Siedekolbens — bei 30 ml. Das siedende Stoffgemisch wurde 20 bis 30 Min. zirkulieren gelassen, um Einstellung des stationären Zustandes zu gewährleisten. Dann wurden Proben der Dampfphase entnommen (etwa 1 ml Kondensat). Dies erfolgte durch Drehung des Kühlers, der mit dem Dampfraum verbunden ist und während der Gleichgewichtseinstellung als Rücklaufkühler dient, in eine Position, in der Kondensat aus der Apparatur abfließen kann. Der Luftdruck betrug 750 mm Hg.

Für die Chloridbestimmung in den Kondensaten wurden eingewogene Proben mit Salpetersäure versetzt und gegen 0,1*n*-AgNO<sub>3</sub> potentiometrisch titriert. Hierbei wurde eine Meßkette verwendet, die aus zwei Silberdrähten bestand, von denen sich der eine in einer Glaskapillare befand (Bremselektrode).

Einige Kondensatproben wurden auch gegen NaOH titriert, wobei der pH-Wert mit einer Glaselektrode verfolgt wurde. Aus dem bei pH ~ 2,5 auftretenden pH-Sprung konnte der Gehalt an starker Säure — also an HCl — ermittelt werden. Die Übereinstimmung der Werte aus den beiden Bestimmungsmethoden war befriedigend. Um sicherzustellen, daß die in den Kondensaten gefundenen Chloridmengen nicht auf ein Hinüberspritzen der siedenden Flüssigkeit zurückzuführen sind, wurden einige Proben komplexometrisch auf Ca untersucht, jedoch konnte Ca in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die HCl-Gehalte der Kondensate, die sich aus den argentometrischen Chloridbestimmungen ergaben, sind aus Abb. 1 ersichtlich. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit wird auf Grund der bei der Herstellung der Gemische eingesetzten Stoffmengen angegeben.

Das Auftreten von HCl in der Dampfphase ist offensichtlich Folge einer Protonierung der Chloridionen (des CaCl<sub>2</sub>) durch die Essigsäure:



Daher ist zu erwarten, daß der HCl-Gehalt der Dampfphase mit zunehmenden Gehalten an Calciumchlorid einerseits und Essigsäure anderer-

<sup>6</sup> A. Guyer, A. Guyer Jr. und B. Karth Johnsen, *Helv. Chim. Acta* **38**, 946 (1955).

seits zunimmt. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Erwartung: Eine Abhängigkeit der erwarteten Art ergibt sich zunächst aus Abb. 1, wo die Zusammensetzungen in Gewichtsprozent angegeben werden. Eine analoge Abhängigkeit tritt auch in einem (hier nicht wiedergegebenen) Diagramm

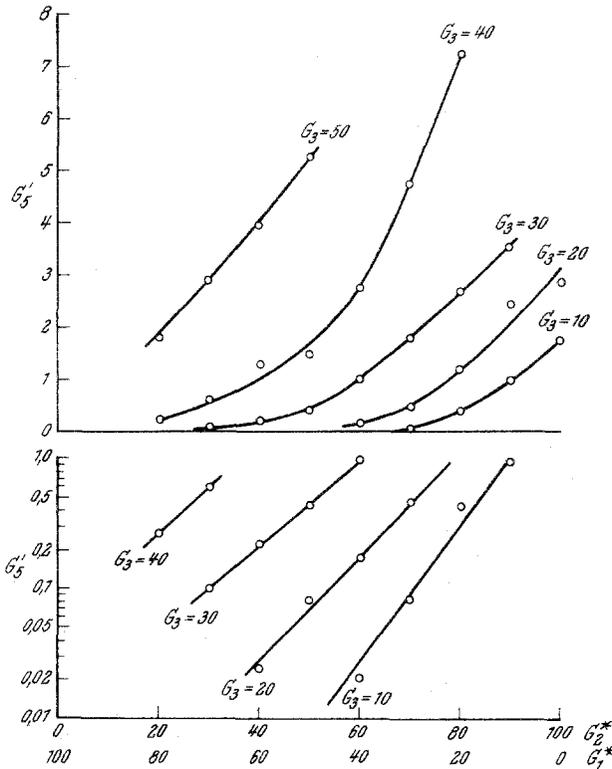


Abb. 1. Chlorwasserstoffgehalte des Dampfes über siedenden Essigsäure—Wasser—Calciumchlorid-Gemischen

$G_1^*$  = Gewichtsprozent Wasser in der Flüssigkeit (auf salzfreier Basis)

$G_2^*$  = Gewichtsprozent Essigsäure in der Flüssigkeit (auf salzfreier Basis)

$G_3$  = Gewichtsprozent Calciumchlorid in der Flüssigkeit (bezogen auf das gesamte Flüssigkeitsgemisch)

$G_5'$  = Gewichtsprozent Chlorwasserstoff im Dampf

auf, in dem die Zusammensetzungen in Molprozent ausgedrückt werden (Abszisse: Molprozent Essigsäure in der flüssigen Phase; Ordinate: Molprozent Salzsäure in der Dampfphase — berechnet unter Heranziehung publizierter Daten<sup>1</sup>). Verbindet man in diesem Diagramm die Punkte mit gleichem Gehalt an Calciumchlorid (Molprozent in der flüssigen Phase), so ergibt sich wieder, daß der HCl-Gehalt in der Dampfphase mit dem

Gehalt an Calciumchlorid in der Flüssigkeit (bei Konstanthaltung der Molprozent Essigsäure in der Flüssigkeit) und mit dem Gehalt an Essigsäure (bei Konstanthaltung der Molprozent Calciumchlorid) ansteigt. Man erkennt daraus, daß der oben formulierte Protonierungsprozeß eine qualitativ richtige Erklärung der beobachteten Abhängigkeiten ermöglicht. Eine quantitative Behandlung müßte den Einfluß von Temperaturänderungen und die Beeinflussung der Aktivitätskoeffizienten durch Änderungen der Zusammensetzung der flüssigen Phase berücksichtigen. Von einer „Hydrolyse“ als Ursache des Auftretens von HCl in der Dampfphase zu sprechen, wie dies bei einer Diskussion des Systems Ameisensäure—Wasser—Calciumchlorid<sup>6</sup> geschehen ist, ist jedenfalls irreführend.

Wegen des Auftretens von HCl in der Dampfphase liegt bei Destillationen der hier durchgeführten Art nicht ein Dreikomponentensystem, sondern ein Vierkomponentensystem vor. Das Gemisch, von dem man bei den Versuchen ausgeht, kann wohl durch die Anteile an Essigsäure, Wasser und Calciumchlorid charakterisiert werden. Aber da die Dampfphase (Kondensat) ein Gemisch der Stoffe Essigsäure, Wasser und Salzsäure ist, ist die siedende Flüssigkeit nach Bildung von etwas Dampf als Gemisch der vier Stoffe Essigsäure, Wasser, Calciumchlorid und Calciumacetat anzusehen. Es treten im System also fünf Stoffe auf, von denen aber vier durch die oben gegebene Gleichung verknüpft sind. Daher handelt es sich um ein Vierkomponentensystem.

Eine systematische und genaue Untersuchung des Systems würde erfordern, daß man Flüssigkeit und Dampf (Kondensat) in einer nach der Zirkulationsmethode arbeitenden Apparatur (vgl. z. B.<sup>7</sup>) in einen dem Gleichgewicht entsprechenden stationären Zustand kommen läßt und diesen Phasen entnommene Proben dann so analysiert, daß man den Gehalt an allen Komponenten erhält — also für die Dampfphase die Gehalte an Essigsäure, Wasser und Chlorwasserstoff, für die flüssige Phase die Gehalte an Essigsäure, Wasser, Calciumchlorid und Calciumacetat. Im Rahmen einer derartigen Untersuchung wird man nicht nur von Flüssigkeitsgemischen ausgehen, die durch Mischen von Essigsäure, Wasser und Calciumchlorid erhalten wurden, sondern man wird als vierten Stoff auch Calciumacetat oder Chlorwasserstoff zugeben.

Gegenüber einer solchen systematischen Untersuchung zeigen die hier mitgeteilten Versuche bestimmte Mängel: Die verwendete Methode gehört nicht zu den Zirkulationsmethoden im strengen Sinn; es stellt sich wohl zuerst in der Apparatur ein stationärer Zustand zwischen siedender Flüssigkeit und Kondensat ein, der dem Gleichgewicht entspricht. Jedoch erfolgt die Entnahme der Kondensatproben aus der Apparatur während der Destillation, so daß sich die Gesamtzusammensetzung des Systems und damit auch die Zusammensetzung der beiden Phasen während der Probenahme verändert (Destillationsmethode). Da die entnommenen Stoffmengen im Vergleich zu der im System zirkulierenden Stoffmenge

<sup>7</sup> E. Hala, J. Pick, V. Fried und O. Vilim, Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf, Berlin 1960 (Übersetzung aus dem Tschechischen, Prag 1955).

klein sind, können die während der Probeentnahme auftretenden Zusammensetzungsänderungen allerdings recht klein gehalten werden.

Ferner wurde bei den Versuchen immer von Gemischen der drei Stoffe Essigsäure, Wasser und Calciumchlorid ausgegangen. Beim zirkulierenden Destillieren dieser Gemische in der Apparatur kommt es schon vor der Probeentnahme durch die Bildung von Dampf und Kondensat zu einem Auftreten von Calciumacetat in der flüssigen Phase. Die gebildeten Dampf- und Kondensatmengen sind im Vergleich zur vorliegenden Flüssigkeitsmenge gering (jedenfalls  $< 2\%$ ). Daher wird beim zirkulierenden Destillieren nur wenig Calciumacetat in der flüssigen Phase gebildet, und die Zusammensetzung dieser Phase kann in erster Näherung durch die Mengen der drei ursprünglich vorhandenen Stoffe gekennzeichnet werden. Auch die als Probe entnommene Kondensatmenge kann in dieser Hinsicht als klein bezeichnet werden ( $\sim 3\%$  der Menge an flüssiger Phase). Für die Charakterisierung des Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichtes kann die Zusammensetzung der siedenden flüssigen Phase daher in erster Näherung der Zusammensetzung des in der Apparatur eingesetzten Flüssigkeitsgemisches gleichgesetzt werden.

Diese Betrachtung zeigt, daß die angegebenen Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sind. Da die Chlorwasserstoffbildung jedoch bisher überhaupt unberücksichtigt geblieben ist, tragen diese Ergebnisse aber zweifelsohne zu einer besseren Kenntnis des Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichtes im untersuchten System bei.