

Zur gas-chromatographischen Untersuchung von Dampfphasen, 4. Mitt.:

Die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen
von Mehrstoffsystemen

Von

L. Breitenhuber und **H. Binder**

Aus dem Institut für Theoretische Physik und Reaktorphysik
der Technischen Hochschule Graz

und

aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Februar 1969)

Nach der soeben¹ beschriebenen Methode wird gezeigt, wie aus der Temperaturabhängigkeit der gas-chromatographisch gewonnenen Zusammensetzung der Dampfphase thermodynamische Größen, wie die isothermen Partial- und Totdampfdruckkurven und die freie Überschussenthalpie, gewonnen werden können. Dies gibt einerseits eine Kontrollmöglichkeit von auf anderem Wege erhaltenen Daten wegen der geringen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, andererseits auch einen bequemen Zugang zu noch nicht genügend untersuchten Mehrstoffsystemen. Zur Kontrolle und Illustration der Methode wählten wir das positive Azeotrop Benzol—Äthanol und das negative Azeotrop Dioxan—Essigsäure.

A Gas Chromatographic Study of Vapor Phases, IV.: Determination of the Thermodynamic Functions of Multicomponent Systems

On the basis of a method outlined in a preceding¹ paper it is shown how the temperature dependence of the composition of the vapour phase, obtained by gas chromatography, can be used to determine thermodynamic quantities as isothermal

¹ H. Binder, *Mh. Chem.* **100**, 833 (1969).

partial and total vapour pressures and the excess free enthalpy of mixing. On the one hand this permits to check data obtained by other methods since gas chromatography is less sensitive to impurities, on the other hand it opens a convenient access to insufficiently treated multicomponent systems. For an illustration of the method the positive azeotropic system benzene—ethanol and the negative system dioxane—acetic acid was chosen.

1. Einleitung

Die gas-chromatographische Analyse der Dampfzusammensetzung eröffnet einen bequemen Zugang zur Bestimmung der thermodynamischen Funktionen von Mehrstoffsystemen. Solche Untersuchungen wurden u. a. durch Destillation bei verschiedenen Drucken und refraktometrische Analyse des kondensierten Dampfes durchgeführt. Der Einsatz der Gas-Chromatographie bringt mehrere Vorteile mit sich. Die Verunreinigungen in den Lösungsmitteln verfälschen, auch wenn sie thermodynamisch ohne Einfluß sein mögen, die Ergebnisse refraktometrischer Bestimmungen oft sehr stark. Sie gehen aber meist nicht in das gas-chromatographische Analysenergebnis ein und sind qualitativ und quantitativ mit einer Dampfraumanalyse und einer Analyse des Flüssigkeitsgemisches zu bestimmen¹. Ein weiterer Vorteil ist der Wegfall einer Druckmessung, solange die Gasphase als ideales Gemisch aufgefaßt werden kann.

Zur Erprobung und Erläuterung der Methode wählten wir das binäre positive Azeotrop Benzol—Äthanol und das negative Azeotrop Dioxan—Essigsäure. Benzol—Äthanol wurde in Hinblick auf die sehr sorgfältig durchgeführte Dissertation von *H. Konrad*² gewählt, der refraktometrisch mit einer Gleichgewichtsdestillationsapparatur arbeitete. Das von *E. Wieser*³ untersuchte negative Azeotrop Chloroform—Aceton eignet sich für eine gaschromatographische Analyse weniger und wurde durch Dioxan—Essigsäure ersetzt.

Die Methode ist nicht auf binäre Gemische beschränkt und kann auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden. Die diesbezügliche Auswertung wird am Beispiel ternärer Systeme erläutert.

2. Die Bestimmung des Molenbruches in der Dampfphase

Die Methode der Probennahme wurde bereits ausführlich^{1, 4} beschrieben. Das Probengefaß wird mit je 50 ml verschieden konzentrierter Mischungen gefüllt und thermostatiert. In kurzen Zeitabständen durchmischt man den Dampfraum mit der Rührvorrichtung und entnimmt nach 30 bis 40 Min. ein Dampfvolumen zur Analyse. Der Mittelwert aus drei Bestimmungen für jede Konzentration der Flüssigkeit und jede Temperatur ist in Abb. 1 und

² *H. Konrad*, Dissert. Univ. Graz, 1953.

³ *E. Wieser*, Dissert. Univ. Graz, 1954.

⁴ *H. Binder*, J. Chromat. **25**, 189 (1966).

Abb. 2 wiedergegeben. Als erste Komponente wurde Benzol bzw. Dioxan gewählt: $x = x_1$, $1 - x = x_2$, $y = y_1$, $1 - y = y_2$. Die so erhaltenen azeotropen Konzentrationen (Tab. 1 und 2) gestatten eine gewisse vorläufige Kontrolle der Dampfdruckkurven. Extrapoliert man nämlich die Daten auf die Siedetemperatur des Azeotrops bei Normaldruck ($67,8^\circ\text{C}$ für Benzol—Äthanol), so zeigt sich gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert⁵ 55,2 Mol% Benzol.

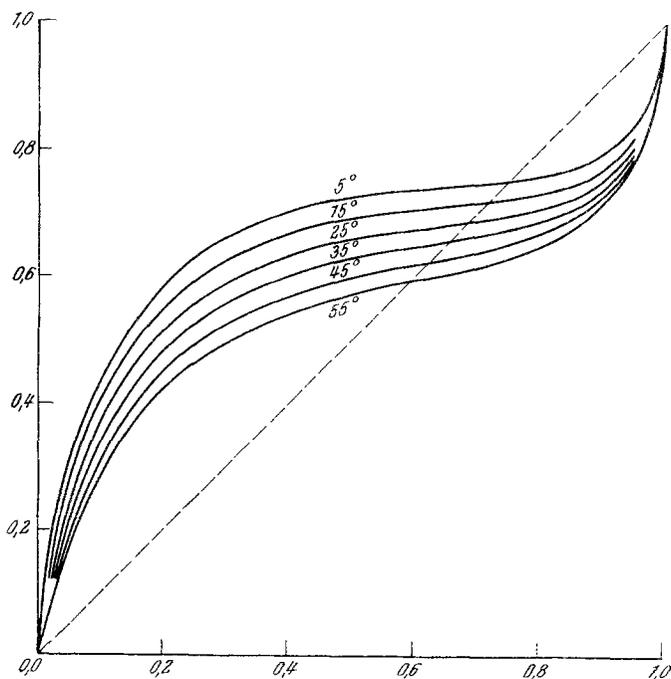


Abb. 1. Isotherme Gleichgewichtskurven von Benzol—Äthanol

Zu dieser Zusammensetzung der Azeotrope ist zu bemerken, daß der Wassergehalt der flüssigen Phase bei äthanolreichen Gemischen mitunter bis auf 0,4 Mol% angestiegen sein kann. Der Druck schwankte während der Probenentnahmen nur zwischen 725 und 740 Torr [in sehr guter Näherung sind die Ergebnisse vom Druck eines weiteren Gases wie Luft (inertes Puffergas) unabhängig]. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten⁶ ist für das System Dioxan—Essigsäure (Tab. 2) bei weitem nicht so gut wie bei Benzol—Äthanol. Der Wassergehalt der Probe kann bis auf 1,2 Mol% angestiegen sein. Auch war bei diesem System die gas-chromatographische Trennung erheblich schwieriger, da vor allem der der Essigsäure entsprechende Peak starke „Schwanzbildung“ zeigte. Damit wird die relative Standardabweichung der Analysenwerte dieses Azeotrops erheblich größer¹.

⁵ Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, 1964, D-3.

⁶ Ibid., D-1.

3. Grundlagen der thermodynamischen Auswertung

Wir machen die bei kleinen Dampfdrucken berechnete Annahme, daß die Dampfphase ein ideales Gemisch darstellt und die Realgaskorrektur

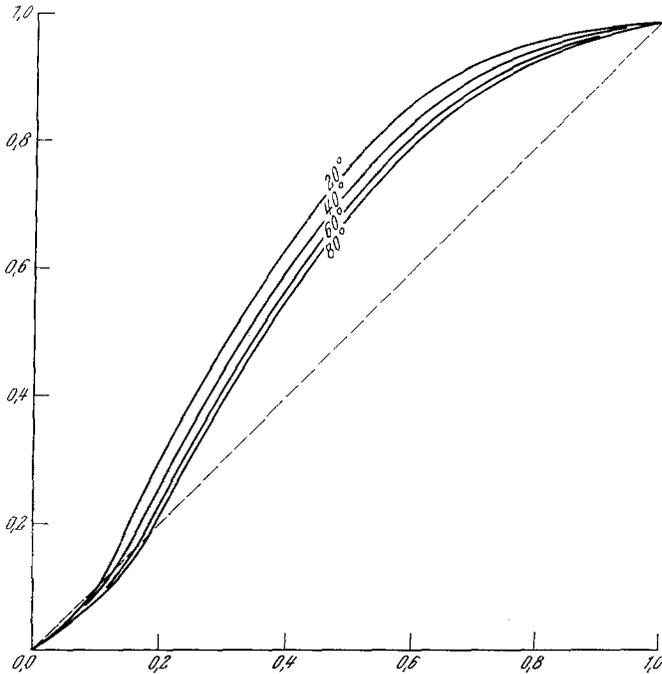


Abb. 2. Isotherme Gleichgewichtskurven von Dioxan—Essigsäure

vernachlässigt werden kann⁷ (s. weiter unten). Es gilt dann das *Dalton-*sche Gesetz

$$p_i = P \cdot y_i \quad (1)$$

y_i = Molenbruch der Komponente i in der Gasphase

Tabelle 1

Temp., °C	5	15	25	35	45	55
Mol% Benzol	74,90	71,65	68,50	64,45	62,30	59,30

Tabelle 2

Temp., °C	20	40	60	80
Mol% Dioxan	10,5	13,7	16,5	18,5

⁷ G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, New York 1923.

Man beachte, daß der Totaldampfdruck P wegen der meist vorhandenen Luft im allgemeinen kleiner als eine Atmosphäre ist. Die (gut erfüllte) Annahme der Idealität der Gasphase befreit von der Notwendigkeit, auf solche inerte „Puffergase“ explizite in der thermodynamischen Auswertung einzugehen. Es sei daher besonders betont, daß die hier benützte Methode überhaupt auf Druckmessungen verzichten kann, sofern man die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke der reinen Komponenten als bekannt voraussetzen kann. Alles, was auf die spezifischen Mischungseigenschaften Bezug hat, wird auf die Messung der Dampfzusammensetzung zurückgeführt. Die Aktivitätskoeffizienten f_i genügen der Differentialgleichung

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln f_2}{d x_1} = 0 \quad (2)$$

und bestimmen die Partialdrucke durch

$$p_i = p_{i,0} x_i f_i \quad (3)$$

$p_{i,0}$ = Dampfdruck der reinen Komponente i .

Aus den Gln. (1), (2) und (3) folgt eine Bestimmungsgleichung für einen einzelnen Aktivitätskoeffizienten, wenn deren Verhältnis als bekannt

$$g \equiv \frac{f_1}{f_2} = \frac{y(1-x)p_{2,0}}{(1-y)x p_{1,0}} \quad (4)$$

angenommen werden kann. Neben den Analysenresultaten werden also nur die Reindampfdrucke benötigt. Die Aktivitätskoeffizienten folgen aus den Integrationen (Quadraturen) in den Gleichungen

$$\ln f_1 = \int_1^x (1-x) d \ln g \quad (5)$$

$$\ln f_1 = - \int_0^x x d \ln g.$$

Im Gegensatz dazu ist bei der rechnerischen Zerlegung einer Totaldampfdruckkurve in die Partialdruckkurven eine (singuläre) Differentialgleichung zu lösen (bezüglich der hier geltenden Rechenvorschriften vgl.⁸). Die Auswertung der Integrale in Gl. (5) kann mit genügender Genauigkeit auf graphischem Wege erfolgen (Abb. 3 und 4). Die Integrationskonstanten basieren auf der bei Nichtelektrolyten üblichen Nor-

⁸ A. Musil und L. Breitenhuber, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 57, 427 (1953).

mierung der Aktivitätskoeffizienten auf den Wert 1 für die reine Komponente. Die direkte Integration hat gegenüber interpolierenden Ansätzen zur Lösung der oben genannten Differentialgleichung^{9, 10} den Vorteil, mit beliebiger Genauigkeit (dann natürlich numerisch statt graphisch) durchgeführt werden zu können. Mit Kenntnis der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten sind im Prinzip alle

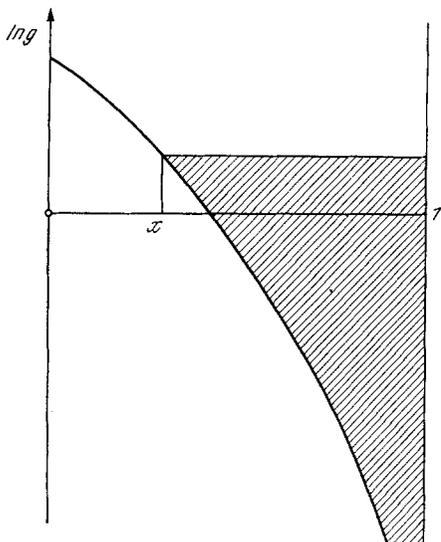


Abb. 3.

Abb. 3. Zur graphischen Integration von Gl. (5). Die schraffierte Fläche ist $\ln f_1$. Die gesamte Fläche rechts der Kurve ist $\ln f_{1,0}$ (Fall des positiven Systems $\ln f_i > 0$)

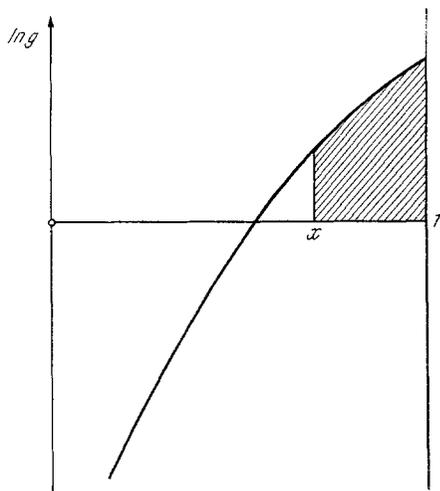


Abb. 4.

Abb. 4. Die Auswertung der Integrale in Gl. (5) für das negative Azeotrop. Die schraffierte Fläche ist der Betrag von $\ln f_1$ ($\ln f_i < 0$)

thermodynamischen Eigenschaften berechenbar. Da aber eine Berechnung der Mischungswärmen und -entropien nach

$$\Delta h_i = -RT^2 \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \quad (6)$$

bzw.

$$\Delta s_{i,e} = -\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln f_i) \quad (7)$$

⁹ M. Margules, Sitzungsber. Akad. Wiss. (Wien) **104**, 1243 (1895).

¹⁰ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

eine besonders hohe Genauigkeit der Ausgangsdaten verlangt, haben wir uns auf die Berechnung der Partial- und Totaldrucke sowie auf die freie Überschußenthalpie beschränkt. Letztere folgt aus der Beziehung

$$\Delta G_e = RT \{x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2\}. \quad (8)$$

Abschätzung der Realgaskorrektur

Wir schätzen mit den van der Waalschen Konstanten a und b das Verhältnis der Fugazität p^* zum Druck durch folgende Formel ab⁷

$$p^* \sim p \left\{ 1 + \frac{2b}{v} - \frac{2a}{v \cdot RT} \right\}, v \sim \frac{RT}{p}.$$

In dieser Arbeit ist im ungünstigsten Fall der Druck rund 0,5 Atm. Für Benzol wird dann mit den Konstanten $a = 18,05 \cdot 10^{-6}$ Atm \cdot cm⁶/Mol² und $b = 115,36$ cm³/Mol¹¹ der Korrekturfaktor 0,98. In den meisten anderen Fällen ist die Korrektur viel geringer als dieser Höchstwert und kann daher unberücksichtigt bleiben.

Verallgemeinerung auf mehrere Komponenten

Schließlich sollen noch Verallgemeinerungen auf mehr als zwei Komponenten besprochen werden. Die Schwierigkeit liegt auch hier wieder in der zunächst gegebenen Unkenntnis des Totaldruckes. Im Falle binärer Systeme konnte er durch Quotientenbildung eliminiert werden. Für $n > 2$ liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Wir gehen wieder von der Annahme aus, daß

$$p_i = p_{i,0} x_i f_i = y_i \cdot P,$$

setzen in die *Duhemsche* Differentialgleichung

$$\sum_i x_i d \ln f_i = 0$$

ein und erhalten als Bestimmungsgleichung

$$d \ln P = - \sum x_i d \ln (y_i/x_i).$$

Wie für $n = 2$ ist dies keine Differentialgleichung im eigentlichen Wortsinne, da wir die rechten Seiten als bekannt voraussetzen können.

Wir erläutern die Rechentechnik an Hand eines ternären Systems. Es liegen dann zwei unabhängige Konzentrationsvariable (Molenbrüche) vor: $x_1, x_2, x_3 = 1 - x_1 - x_2$ und entsprechend für y_i . Es sind dann die Gleichungen mit bekannter rechter Seite zu integrieren

¹¹ *D'Ans-Lax*, Hdb. für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, 1967, Bd. I, 839.

$$\frac{\partial \ln P}{\partial x_1} = - \left(x_1 \frac{\partial \ln y_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln y_2}{\partial x_1} - 1 \right) \equiv f_1(x_1, x_2)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial x_2} = - \left(x_1 \frac{\partial \ln y_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln y_2}{\partial x_2} - 1 \right) \equiv f_2(x_1, x_2)$$

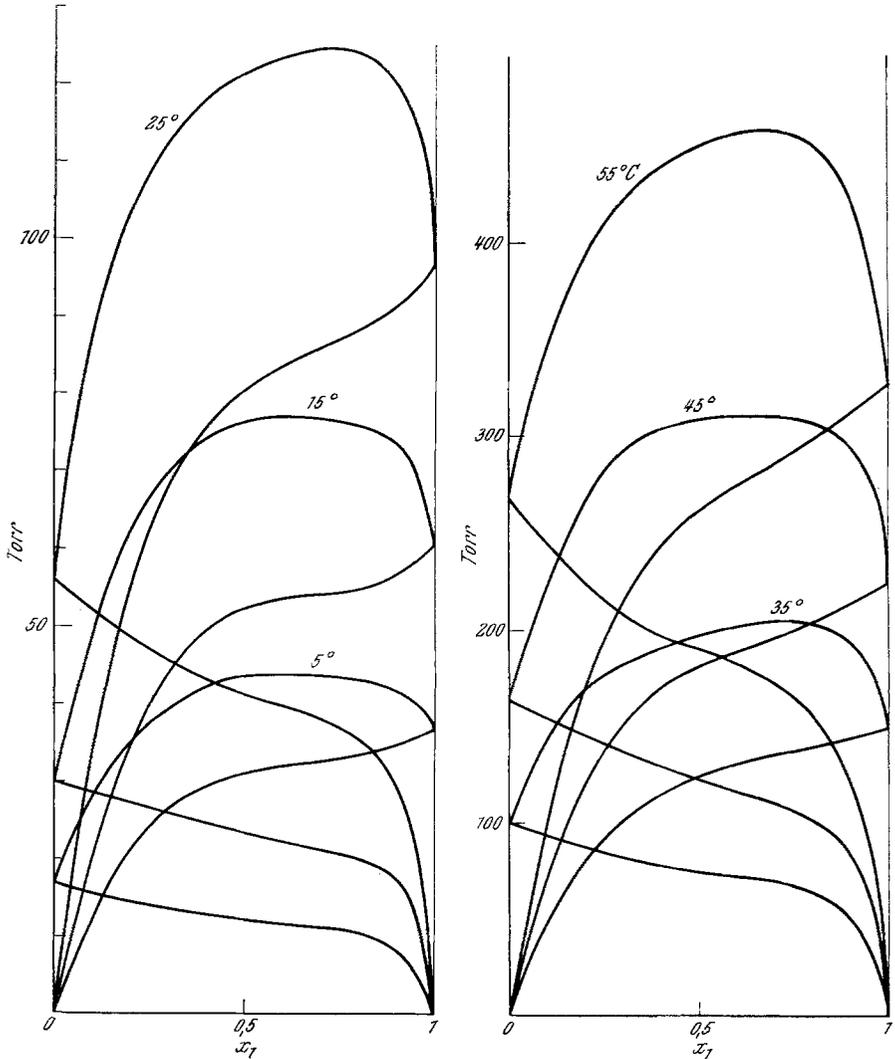


Abb. 5. Die Partial- und Totaldrucke von Benzol—Äthanol in Abhängigkeit vom Molenbruch des Benzols für die Temperaturen 5 bis 55°C

Als Anfangsbedingung kann etwa $P = p_{1,0}$ für $x_1 = 1, x_2 = 0$ gewählt werden. Die Integration kann z. B. zuerst in Richtung der Geraden $x_2 = 0$ des *Gibbs*schen Dreieckdiagramms begonnen werden:

$$\ln P(x_1, x_2 = 0) = \int f_1(x_1, x_2 = 0) dx_1 + \ln p_{1,0}.$$

Hierauf kann die Integration in Richtung der Geraden $x_1 = \text{const.}$ erfolgen zur Erfassung der Variation mit x_2

$$\ln P(x_1 = \text{const.}, x_2) = \int f_2(x_1, x_2) dx_2 + \ln P(x_1, x_2 = 0).$$

Mit Kenntnis des Totaldruckes und der Molenbrüche y_1 sind dann durch die Aktivitätskoeffizienten

$$f_i = \frac{y_i P}{x_i p_{i,0}}$$

alle thermodynamischen Eigenschaften bestimmt.

4. Ergebnisse bei Benzol—Äthanol

Die graphische Intergration der experimentellen g -Werte nach Gl. (5) ergab eine nur geringe Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. Aus Gründen der Übersicht wurden in Abb. 5 nur die Grenztemperaturen 5° und 55° berücksichtigt; jedoch führ-

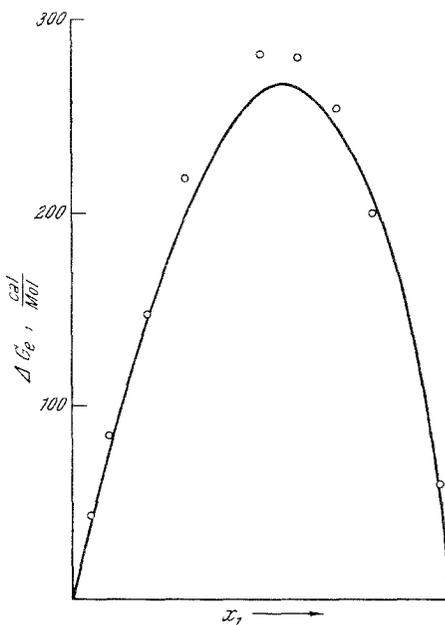


Abb. 6. Die freie Überschussenthalpie für Benzol—Äthanol bei 55°C (Punkte: Ergebnisse von *H. Konrad*)

Tabelle 3

$t, ^\circ\text{C}$	Benzol	Äthanol
5	36,9	16,7
15	60,7	30,3
25	96,5	56
35	149	100
45	223	162
55	327	267

ten wir die Auswertung für alle Zwischentemperaturen durch. Die Aktivitätskoeffizienten wurden mit den Reindampfdrücken (Torr) nach Tab. 3 mit Gl. (3) in die Partial- und Totaldampfdrücke umgerechnet.

Die Maxima der Totaldampfdrücke sind sehr flach und erschweren daher eine Kontrolle der direkt bestimmten azeotropen Punkte. Ein Vergleich mit den Messungen von *Udoenko* und *Fatkulina*¹² zeigt gute Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von rund 4 Torr. *Ratkovics*¹³ hat die Assoziationsaffinitäten des Äthanol benützt, um dieses Zweistoffsystem quantitativ als ideales ternäres System aus den Komponenten: monomerer, dimerer

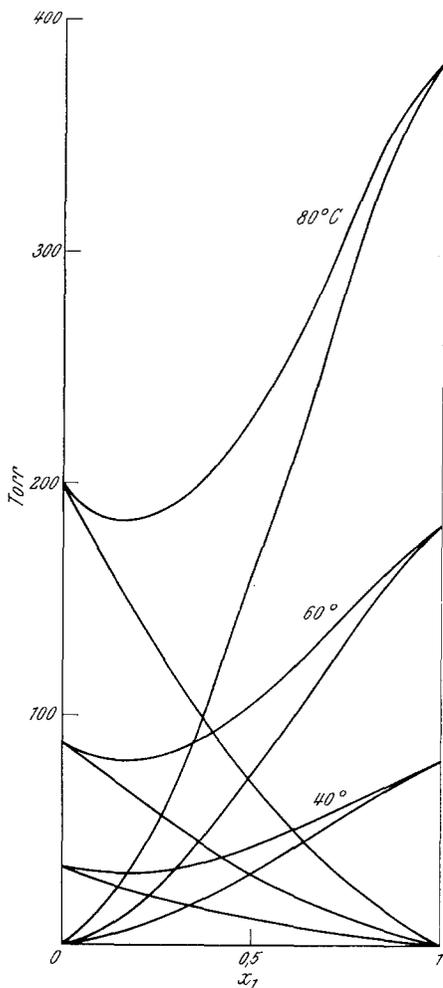


Abb. 7.

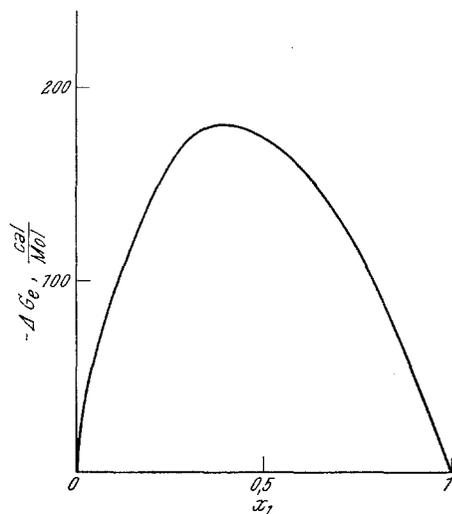


Abb. 8.

Abb. 7. Die Partial- und Totaldrucke von Dioxan—Essigsäure für 40°, 60° und 80°C

Abb. 8. Die freie Überschenthalpie von Dioxan—Essigsäure bei 80°C

¹² V. V. *Udoenko* und L. G. *Fatkulina*, J. Fiz. Khim. **26**, 892 (1952); Chem. Abstr. **46**, 10794g.

¹³ F. *Ratkovics*, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. **49**, 85 (1966).

Alkohol und Benzol darzustellen. In Abb. 6 ist aus Gründen der Übersicht die totale freie Überschußenthalpie nur für 55° C aufgetragen (geringe Temperaturabhängigkeit). Die Abweichungen von den Ergebnissen von *Konrad*² liegen bei 5%.

5. Ergebnisse bei Dioxan—Essigsäure

Wie in der Einleitung angedeutet, mußte auf das von *Wieser*³ gemessene System Chloroform—Aceton verzichtet werden. Die schlechte Anzeige von Halogenkohlenwasserstoffen im Flammenionisationsdetektor läßt dieses Gemisch für eine gaschromatographische Untersuchung ungeeignet erscheinen. Unter der relativ geringen Zahl der negativen Azeotrope stünde noch Pyridin als Partner der Essigsäure zur Wahl. Hier (und bei analogen Systemen) wären wegen der extrem unterschiedlichen Acidität der Komponenten die analytischen Schwierigkeiten noch größer gewesen. In Anpassung an das Trennproblem fiel die Wahl auf Dioxan—Essigsäure, doch war auch dieses System, wie schon bemerkt, nicht ganz ohne Schwierigkeiten. Die Kurve für die Hilfsgröße g war für 20° so wenig überzeugend, daß wir uns auf die Wiedergabe der Ergebnisse bei 40, 60 und 80° beschränkten. Die Integration nach Abb. 4 für die Aktivitätskoeffizienten ist in Abb. 7 in Gestalt der Partial- und Totaldampfdrucke aufgetragen. Die Minima der Totaldampfdruckkurven für 60 und 80° sind gut ablesbar und stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den azeotropen Konzentrationen der Tab. 2. Die totale freie Überschußenthalpie ist für 80° in Abb. 8 wiedergegeben.