

## Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen III: Vielkomponentensysteme mit mehreren flüssigen Phasen

Von ROLF HAASE

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 3a, 323—328 [1948]; eingegangen am 23. Februar 1948)

Mehrphasengleichgewichte bei Systemen mit beliebig vielen Komponenten werden thermodynamisch behandelt. Eine Ableitung der verallgemeinerten Clausius-Clapeyronischen Gleichung für univariante Gleichgewichte mit Bestimmung der die Phasenreaktion kennzeichnenden Mengenkoeffizienten wird angegeben. Sätze über die Druck- und Temperaturextrema bei bivarianten Gleichgewichten werden gewonnen. Daraus ergeben sich Folgerungen für die Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffsystemen mit mehreren flüssigen Phasen. Die kontinuierliche Verdampfung (einfache Destillation) von flüssigen Mehrphasensystemen wird diskutiert. Der Begriff der Destillationslinien (bei drei Komponenten) wird erläutert. Die Berechtigung der Übertragung dieses Begriffs auf ternäre Systeme mit zwei flüssigen Phasen wird begründet.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die beschränkte Übertragbarkeit der für Zweistoffgemische gültigen Konowalowschen Sätze auf die Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen gezeigt. Damit wurden die bei binären Systemen geläufigen Folgerungen für das Verhalten bei der Destillation und Rektifikation im Falle von Systemen mit beliebig vielen Komponenten z. Tl. hinfällig. Es ist jetzt die Frage zu erörtern, was die allgemeine Thermodynamik über die Verdampfungsgleichgewichte von Vielkomponentensystemen mit mehreren flüssigen Phasen aussagen kann. In Zweistoffsystmen können zwei flüssige Phasen mit Dampf koexistieren. Es handelt sich dann um univariate Gleichgewichte. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bei diesen binären Systemen mit Mischungslücke sind bekannt. Schon bei Dreistoffsystmen können sowohl zwei als auch drei flüssige Phasen im Gleichgewicht mit Dampf sein. Diese Systeme sind von Schreinemakers<sup>2</sup> untersucht worden. Wir wollen das Problem verallgemeinern und Systeme mit beliebig vielen Komponenten betrachten, wobei wir zwischen Gleichgewichten mit  $n$  flüssigen Phasen ( $n$  = Zahl der Komponenten) und Dampf, also univarianten Gleichgewichten, und solchen mit mehr als einer, aber weniger als  $n$  flüssigen Phasen und Dampf, also bi- und plurivarianten Gleichgewichten, unterscheiden müssen.

<sup>1</sup> R. Haase, Z. Naturforschg. **2a**, 492 [1947].

<sup>2</sup> F. A. H. Schreinemakers, *Z. physik. Chem.* **35**, 459 [1900]; **36**, 710 [1901]; **37**, 129 [1901]; **38**, 227 [1901]; **39**, 485 [1902]; **40**, 440 [1902]; **41**, 331 [1902].

## 1. Univariate Gleichgewichte

Nach Gibbs<sup>3</sup> lauten die Bedingungen für das Gleichgewicht von  $n$  Komponenten in  $r$  Phasen folgendermaßen:

Hierbei bedeuten:

$V$  das Volumen je Mol Mischung,  
 $S$  die Entropie je Mol Mischung,  
 $x_i$  den Molenbruch der Komponente  $i$ ,  
 $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ ,  
 $P$  den Druck,  
 $T$  die Temperatur.

Die einzelnen Phasen sind durch die Zahl der Striche unterschieden; die  $r$ -te Phase ist durch den Index  $(r)$  gekennzeichnet. Für univariate Gleichgewichte gilt:  $r = n + 1$ . Die Zahl der Gleichungen beträgt also  $n + 1$ . Betrachtet man die Differentiale  $dT$ ,  $d\mu_1$ ,  $d\mu_2 \dots d\mu_n$  als die Unbekannten, so hat man ein System von  $n + 1$  Gleichungen mit  $n + 1$  Unbekannten. Wir lösen dieses Gleichungssystem in bezug auf  $dT$  und bedenken, daß gilt:

$$x_n = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{n-1} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i. \quad (1)$$

<sup>3</sup> J. W. Gibbs, *The Scientific Papers*, Longmans Green and Co., Vol. I, S. 88, 96 [1906].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Wir erhalten daher:

$$\frac{dP}{dT} = \begin{vmatrix} S' & x_1' & x_2' & \dots & x_n' \\ S'' & x_1'' & x_2'' & \dots & x_n'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ S^{(n+1)} & x_1^{(n+1)} & x_2^{(n+1)} & \dots & x_n^{(n+1)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} S' & x_1' & \dots & x_{n-1}' & 1 \\ S'' & x_1'' & \dots & x_{n-1}'' & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ S^{(n+1)} & x_1^{(n+1)} & \dots & x_{n-1}^{(n+1)} & 1 \end{vmatrix} \quad (3)$$

Wenn wir die Determinanten nach Unterdeterminanten entwickeln, ergibt sich:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{D_1 S' - D_2 S'' \pm \dots \pm D_{n+1} S^{(n+1)}}{D_1 V' - D_2 V'' \pm \dots \pm D_{n+1} V^{(n+1)}}, \quad (4)$$

$$D_1 = \begin{vmatrix} x_1'' & x_2'' & \dots & x''_{n-1} & 1 \\ x_1''' & x_2''' & \dots & x'''_{n-1} & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (4a) & x_1^{(n+1)} & \dots & x_{n-1}^{(n+1)} & 1 \end{vmatrix}, \quad (4b) \quad D_2 = \begin{vmatrix} x_1' & x_2' & \dots & x'_{n-1} & 1 \\ x_1''' & x_2''' & \dots & x'''_{n-1} & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (4b) & x_1^{(n+1)} & \dots & x_{n-1}^{(n+1)} & 1 \end{vmatrix}, \quad (4c) \quad D_{n+1} = \begin{vmatrix} x_1' & x_2' & \dots & x'_{n-1} & 1 \\ x_1'' & x_2'' & \dots & x''_{n-1} & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (4c) & x_1^{(n)} & x_2^{(n)} & \dots & x_{n-1}^{(n)} & 1 \end{vmatrix}.$$

Vor  $D_{n+1}$  in (4) gilt das Pluszeichen, wenn  $n$  eine gerade Zahl ist, sonst das Minuszeichen.

Nun lassen sich  $n$  Größen  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$  immer so bestimmen, daß nachfolgende Gleichungen befriedigt werden:

$$\begin{aligned}
 a_1 x_1' + a_2 x_1'' + \dots + a_n x_1^{(n)} &= x_1^{(n+1)} \\
 a_1 x_2' + a_2 x_2'' + \dots + a_n x_2^{(n)} &= x_2^{(n+1)} \\
 \dots & \\
 \dots & \\
 a_1 x_{n-1}' + a_2 x_{n-1}'' + \dots + a_n x_{n-1}^{(n)} &= x_{n-1}^{(n+1)} \\
 a_1 x_n' + a_2 x_n'' + \dots + a_n x_n^{(n)} &= x_n^{(n+1)}.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Wegen Gl. (2) können wir statt der letzten Gleichung auch schreiben:

$$a_1 + a_2 + \dots + a_n = 1.$$

Die physikalische Bedeutung des Gleichungssystems (5) ist die, daß in einem System von  $n$  Komponenten in  $n+1$  Phasen stets eine Umsetzung zwischen den Phasen stattfinden kann, bei der die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen konstant bleiben. Bei diesem Phasenübergang kann also das Gleichgewicht aufrechterhalten werden, ohne daß sich Druck und Temperatur ändern; lediglich die extensiven Größen des Sy-

stems erleiden eine Veränderung: die Massen der Phasen, das Volumen, die Entropie usw. Einen solchen reversiblen Vorgang nennt man eine „Phasenreaktion“.

Man denke an ein einfaches Beispiel. Im Zweikomponentensystem  $\text{CaO}$  (fest) +  $\text{CaCO}_3$  (fest) +  $\text{CO}_2$ (Gas) liegen drei Phasen vor; das Gleichgewicht ist univariant. Bei gegebener Temperatur wird durch die Phasenreaktion  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  weder der Druck noch die Zusammensetzung der Phasen geändert; wohl aber nehmen das Volumen und die Entropie des Systems zu, wenn die Reaktion von rechts nach links abläuft, weil hierbei Gas gebildet wird; gleichzeitig nimmt die Menge des  $\text{CaCO}_3$  ab und die des  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  zu. Die Entropiezunahme muß aus der Wärmezufuhr (bei konstanter Temperatur) aus der Umgebung bestreiten werden. Dieses Beispiel erscheint trivial. Trotzdem muß man sich die Vorgänge klarmachen, um kompliziertere Fälle zu verstehen, etwa die Phasenreaktion zwischen drei flüssigen Phasen und Dampf, wobei keine der Phasen stöchiometrisch zusammengesetzt ist.

Aus den  $n$  Gleichungen (5) lassen sich die  $n$  Größen  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$  bestimmen. Wir erhalten mit (4 a), (4 b), (4 c) durch Determinantenauflösung von (5):

$$a_1 = \mp D_1/D_{n+1} \quad , \quad a_2 = \pm D_2/D_{n+1} \quad (6)$$

In (6) gelten die oberen Vorzeichen, wenn  $n$  eine gerade Zahl ist, sonst die unteren Vorzeichen. Nach (5) schreibt man die Gleichung für die Phasenreaktion zweckmäßigerweise:

$$a_1 P_1 + a_2 P_2 + \dots + a_n P_n \rightleftharpoons P_{n+1}. \quad (7)$$

Hierin bedeutet  $P_i$  die Mengeneinheit (1 Mol) der  $i$ -ten Phase. Die Gln. (5) geben also nichts anderes als die Erhaltung der Masse für jede Komponente bei der Phasenreaktion (7) wieder. Um die Entropie- und Volumenänderung bei der Reaktion (7) zu den in (4) auftretenden Größen in Beziehung setzen zu können, dividieren wir in (4) Zähler und Nenner durch  $\pm D_{n+1}$ . Ist  $n$  gerade, so teilen wird durch  $-D_{n+1}$ , sonst durch  $+D_{n+1}$ . Dadurch erhalten wir stets als Koeffizienten von  $S'$  bzw.  $V'$ ,  $S''$  bzw.  $V''$ ,  $\dots$ ,  $S^{(n+1)}$  bzw.  $V^{(n+1)}$  die Zahlen  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, -1$ .

Es ergibt sich also aus (4) und (6):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{a_1 S' + a_2 S'' + \dots + S^{(n+1)}}{a_1 V' + a_2 V'' + \dots + V^{(n+1)}}. \quad (8)$$

Die Mengenkoeffizienten  $\alpha_i$  bestimmen sich dabei nach (4a), (4b), (4c) und (6) durch folgende Beziehung:

$$\alpha_i = \pm D_i / D_{n+1}, \quad (9)$$

$$D_i = \begin{vmatrix} x_1' x_2' & \dots & x_{n-1}' 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(i-1)} x_2^{(i-1)} & \dots & x_{n-1}^{(i-1)} 1 \\ x_1^{(i+1)} x_2^{(i+1)} & \dots & x_{n-1}^{(i+1)} 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(n+1)} x_2^{(n+1)} & \dots & x_{n-1}^{(n+1)} 1 \end{vmatrix} \quad (9a)$$

$D_{n+1}$  ist durch (4c) gegeben.

Vorzeichenregel: Sind  $n$  und  $i$  beide gerade oder

Aus (1) folgt für  $r = n$ :

$$\begin{aligned} V' dP &= S' dT + x_1' d\mu_1 + x_2' d\mu_2 + \dots + x_{n-1}' d\mu_{n-1} + x_n' d\mu_n \\ V'' dP &= S'' dT + x_1'' d\mu_1 + x_2'' d\mu_2 + \dots + x_{n-1}'' d\mu_{n-1} + x_n'' d\mu_n \\ &\dots \\ V^{(n)} dP &= S^{(n)} dT + x_1^{(n)} d\mu_1 + x_2^{(n)} d\mu_2 + \dots + x_{n-1}^{(n)} d\mu_{n-1} + x_n^{(n)} d\mu_n. \end{aligned} \quad (11)$$

beide ungerade, so gilt das Pluszeichen, sonst das Minuszeichen. (Welches Zeichen die Determinanten selbst haben, ist natürlich nicht vorauszusagen.) Der Zähler in (8) gibt die Entropiezunahme  $\Delta S$ , der Nenner die Volumenzunahme  $\Delta V$  bei der im Sinne der Gl. (7) von rechts nach links verlaufenden Phasenreaktion für den Umsatz einer Mengeneinheit (eines Mols) der Phase  $P_{n+1}$  an. Wir setzen  $T \Delta S = Q =$  reversible Phasenumwandlungswärme und erhalten:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{Q}{T \Delta V}. \quad (10)$$

Dies ist die verallgemeinerte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung für beliebige univariante Gleichgewichte. Diese Gleichung ist aber nur dann von Bedeutung, wenn man weiß, wie die Reaktionsgrößen  $\Delta S$  und  $\Delta V$  sich bestimmen lassen. Deshalb muß man unter Beachtung von (7) und (8) auf die Beziehung (9) zurückgehen.

Die verallgemeinerte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ist mehrfach in der Literatur abgeleitet<sup>4</sup>. Das allgemeine Verfahren zur Berechnung der Mengenkoeffizienten für beliebig viele Komponenten ist jedoch nicht angegeben.

## 2. Bi- und plurivariante Gleichgewichte

Für alle bi- und plurivarianten Gleichgewichte gilt nach H. W. B. Roozeboom und Schrenemakers<sup>5</sup> folgender Satz:

Bei konstantem Druck hat die Temperatur und bei konstanter Temperatur der Druck ein Extremum, wenn die Zusammensetzung zweier Phasen gleich ist, oder wenn die Konzentrationen der Komponenten in den einzelnen Phasen solche Werte haben, daß eine „Phasenreaktion“ möglich ist.

Um dies auf ebenso allgemeiner Grundlage wie das Vorangehende zu beweisen, betrachten wir den Fall eines bivarianten Gleichgewichts etwas näher.

<sup>4</sup> H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Bd. 1, S. 31, Braunschweig 1901; Bd. 3, 1. Teil (1911), S. 292 (Beitrag von Schrenemakers). — W. Schottky, H. Ulich u. C.

Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 520, 538.

<sup>5</sup> H. W. B. Roozeboom<sup>4</sup>, Bd. 1, S. 34; Bd. 3, 1. Teil, S. 282. W. Schottky<sup>4</sup>, S. 540.

Wir behandeln die  $n$  Größen  $dT, d\mu_1, d\mu_2, \dots, d\mu_{n-1}$  als Unbekannte und lösen nach  $dT$  auf. Dies gilt nach Umformung:

$$\begin{array}{c|c|c|c|c}
 V' x_1' x_2' \dots x_{n-1}' & | & S' x_1' x_2' \dots x_{n-1}' & | & 1 x_1' x_2' \dots x_{n-1}' \\
 V'' x_1'' x_2'' \dots x_{n-1}'' & | & S'' x_1'' x_2'' \dots x_{n-1}'' & | & 1 x_1'' x_2'' \dots x_{n-1}'' \\
 \dots \dots \dots \dots & | & \dots \dots \dots \dots & | & \dots \dots \dots \dots \\
 V^{(n)} x_1^{(n)} x_2^{(n)} \dots x_{n-1}^{(n)} & | & S^{(n)} x_1^{(n)} x_2^{(n)} \dots x_{n-1}^{(n)} & | & 1 x_1^{(n)} x_2^{(n)} \dots x_{n-1}^{(n)} \\
 \end{array} \quad dP = \quad dT + \quad d\mu_n \quad (12)$$

Wir sehen sofort, daß für  $x_i^{(r)} = x_i^{(s)}$  ( $i=1, 2, \dots, n-1$ ) der Koeffizient von  $d_{\mu_n}$  verschwindet, womit der erste Teil des obigen Satzes schon bewiesen ist. Das gleiche läßt sich für plurivariate Gleichgewichte zeigen.

Der Koeffizient von  $d\mu_n$  verschwindet aber auch — und dies ist unter den wirklich vorkommenden Fällen der interessanteste —, wenn die  $x_i^{(r)}$  solche Werte haben, daß folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned}
 a_1 + a_2 + \dots + a_{n-1} &= 1 \\
 a_1 x_1' + a_2 x_1'' + \dots + a_{n-1} x_1^{(n-1)} &= x_1^{(n)} \\
 a_1 x_2' + a_2 x_2'' + \dots + a_{n-1} x_2^{(n-1)} &= x_2^{(n)} \\
 \dots & \\
 a_1 x_{n-1}' + a_2 x_{n-1}'' + \dots + a_{n-1} x_{n-1}^{(n-1)} &= x_{n-1}^{(n)}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Das sind  $n$  Gleichungen für die  $n - 1$  Größen  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}$ . Diese können nur widerspruchsfrei erfüllt werden, wenn zwischen den Koeffizienten, also den  $x_i^{(r)}$ , eine bestimmte Beziehung besteht. Ist dies der Fall, so kann eine „Phasenreaktion“ ablaufen. Aus (12) folgt dann, daß bei konstanter Temperatur der Druck und bei konstantem Druck die Temperatur ein Extremum hat.

Wir schreiben für (12) als Abkürzung:

$$A \, dP = B \, dT + C \, du, \quad (14)$$

Wir entwickeln die Determinanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  nach Unterdeterminanten:

$$A = A_1 V' - A_3 V'' + \dots + A_n V^{(n)} \quad (15)$$

$$B = A_1 S' - A_2 S'' + \dots + A_n S^{(n)}. \quad (16)$$

$$C = A_1 - A_2 \pm \dots \pm A_n \quad . \quad (17)$$

Die Werte der  $A_i$  lassen sich aus (12) unmittelbar ablesen. Vor dem letzten Summanden gilt jeweils das Pluszeichen, wenn  $n$  ungerade ist.

Aus den letzten  $n - 1$  Gleichungen des Systems (13) folgt:

$$a_1 = \pm A_1 / A_n, \quad (18a)$$

$$a_2 = \mp A_2/A_n, \quad (101)$$

Die oberen Vorzeichen gelten, wenn  $n$  gerade ist. Damit die  $\alpha_i$  eine physikalische Bedeutung haben, muß wegen (14) und (17) die Bedingung erfüllt sein:

$$C = A_1 - A_2 \pm \dots \pm A_n = 0 \quad (19)$$

[die auch mit (18a), (18b) ... aus:  $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_{n-1} = 1$  folgt], wobei die  $A_i$  von Null verschieden sein sollen. Gl. (19) liefert also die gesuchte Beziehung für die singulären Werte der Zusammensetzungen der Phasen, bei denen eine Phasenreaktion möglich ist.

Es folgt aus (14) und (19):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{extr}} = \frac{B}{A}. \quad (20)$$

Vergleich mit (15), (16), (18 a), (18 b) ... liefert:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{extr}} = \frac{a_1 S' + a_2 S'' + \dots - S^{(n)}}{a_1 V' + a_2 V'' + \dots - V^{(n)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{Q}{T \Delta V}. \quad (21)$$

Die Koeffizienten  $\alpha_i$  sind aus (18a), (18b) ... zu bestimmen. Gl. (21) gibt die Temperaturabhängigkeit des Extremdruckes an. Die Größen  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  und  $Q$  haben analoge Bedeutung wie in (10). Sie beziehen sich auf die Phasenreaktion

$$a_1 P_1 + a_2 P_2 + \dots + a_{n-1} P_{n-1} \rightarrow P_n. \quad (22)$$

Entsprechende Überlegungen lassen sich für plurivariate Gleichgewichte anstellen.

### 3. Verdampfungsgleichgewichte

Nach der Phasenregel könnten neben Dampf  $n+1$  flüssige Phasen und ohne Dampf  $n+2$  flüssige Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß bei  $n$  Komponenten nie mehr als  $n$  Flüssigkeiten koexistent sind. Wir erschöpfen also alle Möglichkeiten bei Gleichgewichten zwischen flüssigen Phasen und Dampf, wenn wir die Sätze über uni-, bi- und plurivariante Gleichgewichte anwenden.

Aus dem Vorangehenden schließt man sofort:

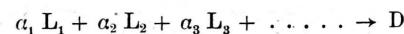
*Sind in einem System mit  $n$  Komponenten  $n$  flüssige Phasen im Gleichgewicht mit Dampf, so gilt für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes bzw. die Druckabhängigkeit des Siedepunkts die verallgemeinerte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, Gl. (10). Sind in einem System mit  $n$  Komponenten mehr als eine, aber weniger als  $n$  flüssige Phasen im Gleichgewicht mit Dampf, so hat der Dampfdruck bei konstanter Temperatur bzw. der Siedepunkt bei konstantem Druck ein Extremum, wenn die Zusammensetzung zweier Phasen gleich ist, oder wenn die Konzentrationen der Komponenten in den verschiedenen Phasen diejenigen ausgezeichneten Werte haben, die den Ablauf einer „Phasenreaktion“ ermöglichen.*

In den früher<sup>1</sup> behandelten Systemen mit einer einzigen flüssigen Phase und Dampf hat der Dampfdruck (bei konstanter Temperatur) bzw. der Siedepunkt (bei konstantem Druck) ein Extremum, wenn Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung haben („azeotrope Punkte“). Beim Verdampfen eines azeotropen Gemisches ändern sich weder der Dampfdruck bzw. die Siedetemperatur noch die Zusammensetzungen der Phasen. Dasselbe ist der Fall bei allen Systemen mit  $n$  flüssigen Phasen (Beispiele: binäre Systeme mit zwei flüssigen Schichten, ternäre Systeme mit drei Flüssigkeiten) sowie bei denjenigen Systemen mit mehr als einer, aber weniger als  $n$  flüssigen Phasen (Beispiel: ternäre Systeme mit zwei Flüssigkeiten), die die erwähnten ausgezeichneten Phasenzusammensetzungen aufweisen. Beim Verdampfen eines derartigen Phasenkomplexes wird nämlich eine Phasenreaktion stattfinden in dem Richtungssinne, daß Dampf gebildet wird, wobei je nach der relativen Lage der Phasenzusammensetzungen neben Dampf noch Flüssigkeiten entstehen können. Als einfaches Beispiel sei das univariante Gleichgewicht für ein binäres System, bestehend aus zwei Flüssigkeiten  $L_1$  und  $L_2$  und Dampf  $D$ , angeführt. Wenn wir nur dem Wesen nach verschiedene Vorgänge betrachten, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder bildet sich bei der Reaktion Dampf aus beiden flüssigen Schichten, oder es entsteht aus einer Flüssigkeit neben Dampf die zweite Flüssigkeit. Schreiben wir die Reaktionsgleichungen so, daß die Mengenkoeffizienten  $\alpha_i$  stets positiv sind und sich auf die Entstehung einer Mengeneinheit (eines Mols) des Dampfes beziehen, so können wir für den Verdampfungsvorgang ansetzen:



wobei die in beiden Fällen an Menge abnehmende Flüssigkeit mit  $L_1$  bezeichnet ist.

Bei einer derartigen Phasenreaktion wird schließlich eine der flüssigen Schichten aufgezehrt werden, wodurch ein System mit einer um 1 verminderten Phasenzahl entsteht. Wenn der Verdampfungsvorgang bei konstantem Druck stattfindet, so muß, da ein solches System sich bildet, das aus dem ersten durch Entropiezufuhr hervorgeht, aus allgemeinen thermodynamischen Gründen<sup>6</sup> die Gleichgewichts-(Siede-)temperatur sinken; natürlich ändern sich bei weiterem Verdampfen die Zusammensetzungen aller Phasen. Nur in einem einzigen Falle verschwinden alle flüssigen Schichten gleichzeitig aus dem Verdampfungs-rückstand (so daß sich das System dann völlig wie ein azeotropes Gemisch verhält): wenn die Zusammensetzungen der Phasen solche Werte haben, daß aus allen Flüssigkeiten  $L_1, L_2, L_3 \dots$  bei der Phasenreaktion Dampf entsteht:



(wobei alle  $\alpha_i$  wieder positiv sind), und wenn außerdem die Totalzusammensetzung des flüssigen Phasenkomplexes gleich der des Dampfes ist, d. h. die Mengen der flüssigen Phasen sich wie  $\alpha_1 : \alpha_2 : \dots$  verhalten.

Systeme mit mehr als einer, aber weniger als  $n$  flüssigen Phasen, die nicht gerade die erwähnten ausgezeichneten Phasenzusammensetzungen aufweisen, werden aus Stabilitätsgründen beim kontinuierlichen Verdampfen sich ebenso verhalten wie die früher<sup>1</sup> besprochenen  $n$ -Komponenten-Systeme mit einer einzigen Flüssigkeit: Bei konstanter Temperatur sinkt der Dampfdruck monoton, und bei konstantem Druck steigt der Siedepunkt monoton. In jedem Augenblick werden sich die Mengenverhältnisse und die Zusammensetzungen aller Phasen ändern. Es gibt indessen eine einfache Gesetzmäßigkeit, die immer erfüllt sein muß, da sie aus dem Satz der Erhaltung der Masse folgt.

Die Massen der einzelnen flüssigen Phasen (die durch 2, 3, ... Striche gekennzeichnet seien) wollen wir durch die Gesamtzahl  $z'', z''' \dots$  angeben. Die Molzahl einer Komponente  $i$  in der Phase<sup>''</sup> ist also z. B.:  $z'' x_i''$ , in der Phase<sup>'''</sup>:  $z''' x_i'''$ , usw. Die Dampfphase sei durch 1 Strich gekennzeichnet. Wir schreiben ferner zur Ab-

<sup>6</sup> H. W. B. Rooszeboom<sup>4</sup>, Bd. 3, 1. Teil, 3, 296 (Beitrag von Schreinemakers).

kürzung:

$$z'' + z''' + \dots = z, \\ x_i^* = \frac{z'' x_i'' + z''' x_i''' + \dots}{z'' + z''' + \dots}.$$

$z$  ist also die Gesamtmasse (in Molen) des flüssigen Phasenkomplexes,  $x_i^*$  der Brutto- oder mittlere Molenbruch der Komponente  $i$  in diesem Komplex.

Werden aus dem flüssigen System nun  $dz$  Mole Dampf (Molenbruch der Komponente  $i$  im Dampf:  $x_i'$ ) gebildet, so muß für jede Komponente  $i$  gelten:

$$d(z x_i^*) = x_i' dz. \quad (23)$$

Daraus ergibt sich:

$$dx_i^* = \frac{(x_i' - x_i^*) dz}{z}. \quad (23a)$$

Da eine solche Beziehung auch für eine beliebige zweite Komponente  $k$  gültig ist, erhalten wir schließlich:

$$\frac{dx_i^*}{dx_k^*} = \frac{x_i' - x_i^*}{x_k' - x_k^*}. \quad (24)$$

Diese Gleichung entspricht der für homogene Flüssigkeitsgemische abgeleiteten Gl. (8) der vorigen Mitteilung<sup>1</sup>, die wir in der obigen Bezeichnungsweise folgendermaßen schreiben:

$$\frac{dx_i''}{dx_k''} = \frac{x_i' - x_i^*}{x_k' - x_k''}. \quad (25)$$

Gl. (25) kann bei drei Komponenten ( $i = 1, k = 2$ ) im Sinne von Schreinemakers<sup>7</sup> und van der Waals<sup>8</sup> als Differentialgleichung der „Destillationslinien“ interpretiert werden. Diese Kurven, die man sich etwa in das Gibbssche Darstellungsdiagramm eingezeichnet denken kann, geben die Änderung der Zusammensetzung des Rückstandes bei einer „einfachen Destillation“, d. h. bei kontinuierlicher Fortführung des Gleichgewichtsdampfes, an und verlaufen (für isobare Destillation) im Sinne steigender Temperatur. Die Gerade, die den ein ternäres Flüssigkeitsgemisch darstellenden Punkt ( $x_1'', x_2''$ ) mit demjenigen Punkt verbindet, der die Zusammensetzung des koexistenten Dampfes ( $x_1', x_2'$ ) wiedergibt, nennt man „Konnode“. Nach Gl. (25) sind die Destil-

<sup>7</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **36**, 413 [1901].

<sup>8</sup> J. D. van der Waals, Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **10**, 544, 665, 862 [1902]; **11**, 88, 224 [1902]. Arch. néerl. Sci. exact natur. (2) **7**, 343, 424.

<sup>9</sup> H. A. Lorentz u. F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **36**, 433 [1901].

<sup>10</sup> B. M. van Dalfsen, Diss. Amsterdam 1906.

lationslinien die Enveloppen der Konoden. H. A. Lorentz und Schreinemakers<sup>9</sup> sowie van Dalfsen<sup>10</sup> haben aus der van der Waalsschen Theorie der Gemische den Verlauf der Destillationslinien in der Nähe von Eckpunkten (die reinen Komponenten entsprechen) und von (binären und ternären) azeotropen Punkten vorausgesagt. Es läßt sich zeigen, daß diese Gesetzmäßigkeiten, durch welche die Zahl der Möglichkeiten für die Gestalt der Kurvenscharen stark herabgesetzt ist, allein aus der Thermodynamik und den allgemeingültigen Gesetzen für die unendlich verdünnten Lösungen folgen; spezielle Ansätze oder besondere Eigenschaften der Gemische sind für die Herleitung jener Beziehungen nicht notwendig.

In der neueren diesbezüglichen Literatur, die meist die Rektifikationsvorgänge betrifft, wird der Begriff der Destillationslinien oft unrichtig oder ungenau beschrieben. Es sei daher auf die mit zahlreichen Abbildungen versehene Originalarbeit von Schreinemakers<sup>7</sup> verwiesen.

Aus Gl. (24) folgt, daß die Definition von Destillationslinien bei Dreistoffsystmen auch im heterogenen Gebiet (Gebiet zweier flüssiger Schichten) sinnvoll ist. Eine solche Destillationslinie gibt die Änderung der Bruttozusammensetzung der beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten während des kontinuierlichen Verdampfens an. Ein Punkt P ( $x_1^*, x_2^*$ ), der die Totalzusammensetzung eines flüssigen Phasenkomplexes darstellt, liegt stets auf der Verbindungsgeraden der Punkte, die den koexistenten Flüssigkeiten entsprechen. Die den Punkt P mit dem zugehörigen Dampfpunkte ( $x_1', x_2'$ ) verbindende Gerade ist die Tangente an die Destillationslinie in P. Die Tangente fällt mit der Verbindungsgeraden der Flüssigkeitspunkte zusammen, wenn der Dampfdruck auf dieser Geraden liegt. Dann handelt es sich aber um ein System mit ausgezeichneter Zusammensetzung, und die „einfache Destillation“ besteht in einer Phasenreaktion. Damit ist Gl. (24) analog Gl. (25) geometrisch veranschaulicht.

Die nähere Ausführung dieser Gedankengänge ist für die Theorie der einfachen Destillation und auch der Rektifikation von Mehrstoffsystemen mit mehreren flüssigen Phasen von Bedeutung.

Hrn. Prof. W. Jost, unter dessen Leitung die Arbeiten über Verdampfungsgleichgewichte am hiesigen Institut ausgeführt werden, spreche ich für sein Interesse meinen herzlichen Dank aus.