

# Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in ternären Flüssigkeitsgemischen aus Meßdaten der zugehörigen binären Systeme

Von Dr. H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER und Prof. Dr. G. KORTÜM

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Die relative Flüchtigkeit in schwer trennbaren oder azeotropen Zweistoffgemischen läßt sich durch Zusatz eines dritten Stoffes so stark verändern, daß eine Trennung durch Destillation möglich wird (azeotrope und extraktive Destillation). Die zur Berechnung der relativen Flüchtigkeit notwendigen Aktivitätskoeffizienten im ternären System können nach verschiedenen Verfahren ermittelt werden. Es wird ein neues Verfahren angegeben, mit dem man die Aktivitätskoeffizienten des Dreistoffsystems aus Meßdaten der zugehörigen binären Systeme und aus Gesamtdruckmessungen im ternären System berechnen kann. Dadurch werden die mühsamen Partialdruckmessungen im Dreistoffsystem umgangen. Am System Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol, für das sorgfältige experimentelle Ergebnisse vorliegen, wird es geprüft.

## Einleitung

Die Entwicklung der extraktiven und azeotropen Destillation<sup>1)</sup> hat das Interesse für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen wachgerufen. Sowohl bei der extraktiven wie bei der azeotropen Destillation läßt man zu dem binären Gemisch in der Kolonne einen dritten Stoff zufließen, der die relative Flüchtigkeit des gar nicht oder schwer zu trennenden Zweistoffgemisches derart verändert, daß die beiden Stoffe durch Destillation trennbar werden. Die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  ist definiert durch

$$\alpha = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (1)$$

wobei  $y$  die Molenbrüche in der Dampfphase und  $x$  die Molenbrüche in der flüssigen Phase bedeuten. Nimmt man Gültigkeit der idealen Gasgesetze in der Dampfphase an, so ist

$$y_1 = p_1/p \quad \text{und} \quad y_2 = p_2/p \quad (2)$$

wenn  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke und  $p$  der Gesamtdruck sind. Gilt das Raoult'sche Gesetz, hat man also eine ideale Mischung, so ist

$$p_1 = x_1 \cdot p_{01} \quad \text{und} \quad p_2 = x_2 \cdot p_{02}$$

( $p_{01}$  und  $p_{02}$  sind die Dampfdrucke der reinen Komponenten 1 bzw. 2 bei der Temperatur des Systems).

Ideale Mischungen sind selten, sie liegen vor, wenn sehr ähnliche Stoffe miteinander gemischt sind (z. B. aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe). Meistens ist man gezwungen, die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz zu berücksichtigen. Es ist üblich, diese Abweichungen durch den Aktivitätskoeffizienten  $f$  wiederzugeben. Man setzt (z. B. für die Komponente 1)

$$p_1 = x_1 \cdot f_1 \cdot p_{01} \quad \text{oder} \quad f_1 = \frac{p_1}{x_1 \cdot p_{01}} \quad (3)$$

Gelten die idealen Gasgesetze in der Dampfphase nicht, so müssen Korrekturglieder eingeführt werden. So gibt z. B. Benedict<sup>2)</sup> an

$$\ln f_1 = \ln \frac{p_1}{x_1 \cdot p_{01}} + (V_{01} - B_1)(p_{01} - p)/RT$$

wobei  $V_{01}$  das Flüssigkeitsvolumen der reinen Komponente und  $B_1$  der zweite Virialkoeffizient ist.

$f$  ist größer als 1 (positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, die Dampfdruckkurven sind nach oben durchgebogen) oder kleiner als 1 (negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, die Dampfdruckkurven sind nach unten durchgebogen).

Zur experimentellen Bestimmung von  $f$  muß man nach (2) und (3) die Zusammensetzung in der flüssigen Phase und in der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampfphase ermitteln. Für ein Zweistoffsystem ist das relativ einfach; ein Dreistoffsystem durchzumessen ist dagegen außerordentlich mühsam und zeitraubend. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche Messungen durch Berechnungen zu ersetzen. Man geht dabei immer von der Duhem-Margules'schen Gleichung aus:

$$\sum_{i=1}^n x_i d \log f_i = 0 \quad (4)$$

$n$  ist die Anzahl der Komponenten des Systems. Die Gleichung gilt streng nur bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur. Da aber die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffi-

zienten sehr gering, die Temperaturabhängigkeit relativ klein ist, kann man mit (4) über einen gewissen Temperaturbereich praktisch rechnen (in erster Näherung kann man häufig annehmen:  $T \log f = \text{konstant}^{3,4)}$ ). Für ein Zweistoffsystem gilt nach (4)

$$x_1 \cdot \frac{\partial \log f_1}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial \log f_2}{\partial x_1} = 0 \quad (5)$$

Drückt man  $f_1$  und  $f_2$  nach (3) durch die Partialdrucke aus, so hat man mit (5) und mit  $p_1 + p_2 = p$  zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, jedoch ist die Gleichung (5) nicht ohne weiteres integrierbar. Benutzt man Näherungsgleichungen für die Aktivitätskoeffizienten, so müssen die daraus errechneten Werte der Gleichung (5) genügen, um thermodynamisch einwandfrei zu sein (thermodynamisch einwandfreie Werte brauchen nicht richtig zu sein; aber thermodynamisch unzulässige Werte sind mit Sicherheit falsch!).

## Näherungsgleichungen für die Aktivitätskoeffizienten von Zwei- und Dreistoffsystemen

Es wird praktisch eine Reihe von Näherungsgleichungen für die Aktivitätskoeffizienten von Zweistoffsystemen benutzt, die kurz nochmals angeführt werden sollen. Margules<sup>5,6,7)</sup> selbst verwendet die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]; \\ \log f_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \end{aligned} \quad (6)$$

In einfachen Fällen wird  $A_{12} = A_{21}$  und (6) geht über in

$$\log f_1 = A_{12} x_2^2; \quad \log f_2 = A_{21} x_1^2 \quad (7)$$

Von van Laar<sup>8)</sup> stammt der Ansatz

$$\log f_1 = \frac{A_{12} x_2^2}{(A_{21} x_1 + x_2)^2}; \quad \log f_2 = \frac{A_{21} x_1^2}{(A_{12} x_2 + x_1)^2} \quad (8)$$

Die experimentellen Ergebnisse sind durch (6), (7) oder (8) häufig befriedigend darstellbar<sup>9,10)</sup>. Man sieht aus diesen Gleichungen, daß für  $x_1 \rightarrow 1$  auch  $f_1 \rightarrow 1$  geht; für  $x_1 \rightarrow 0$  hat man  $\log f_1 \rightarrow A_{12}$  und für  $x_2 \rightarrow 0$   $\log f_2 \rightarrow A_{21}$ <sup>10)</sup>. Als Beispiel sind in Bild 1 für das System Äthylalkohol-Wasser die experimentellen Werte bei 760 mm Druck<sup>11)</sup> und die daraus nach van Laar errechneten Kurven in der üblichen Darstellung wiedergegeben.

Mit Hilfe von (6) oder (8) kann man häufig recht gut die Aktivitätskoeffizienten aus dem Gesamtdruck berechnen<sup>6,9)</sup>. Aus  $p_1 + p_2 = p$  und aus (3) folgt

$$f_1 = \frac{p - p_{02} \cdot x_2 \cdot f_2}{p_{01} \cdot x_1} \quad (9)$$

Da für  $x_2 \rightarrow 1$  auch  $f_2 \rightarrow 1$  geht, kann man in erster Näherung für kleine  $x_1$ -Werte ( $x_1 < 0,3$ )  $f_2 = 1$  setzen. Extrapoliert man

<sup>3)</sup> T. S. Mertes u. A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. 39, 787 [1947].

<sup>4)</sup> A. P. Colburn u. E. M. Schoenborn, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 41, 421 [1945].

<sup>5)</sup> M. Margules, Wien. Sitz.-Ber. 104, 1243 [1895].

<sup>6)</sup> H. C. Carlson u. A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. 34, 581 [1942].

<sup>7)</sup> Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 42, 215 [1946].

<sup>8)</sup> J. J. van Laar u. R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 145, 239 [1925]; Z. Physik. Chem. 72, 723 [1910]; 83, 599 [1913].

<sup>9)</sup> J. v. Zawidzki, Z. Physik. Chem. 35, 129 [1900].

<sup>10)</sup> Statt der gewöhnlich verwendeten Konstanten A und B wurden  $A_{12}$  und  $A_{21}$  gewählt, weil dies in den späteren Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten von Dreistoffsystemen praktischer ist. Der erste Index (z. B. in  $A_{12}$ ) gibt an, daß es sich um den Endwert von  $\log f_1$  für  $x_1 \rightarrow 0$  handelt, während der zweite Index besagt, daß die Komponente 1 sich in einer Mischung mit der Komponente 2 befindet.

<sup>11)</sup> C. A. Jones, E. M. Schoenborn u. A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. 35, 666 [1943].

<sup>1)</sup> Vgl. dazu G. Kortüm, Chemiker-Z. 74, 151, 165 [1950].

<sup>2)</sup> Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 41, 371 [1945].

die so erhaltenen  $f_1$ -Werte auf  $x_1 = 0$ , so erhält man mit  $(\log f_1)_{x_1 \rightarrow 0} = A_{12}$  einen Näherungswert für  $A_{12}$ . Analog kann man  $A_{21}$  ermitteln. Die so gefundenen  $A_{12}$ - und  $A_{21}$ -Werte ändert man durch Ausprobieren so lange ab, bis die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten bzw. Partialdrucke eine möglichst gute Übereinstimmung mit der experimentellen Gesamtdruckkurve liefern.

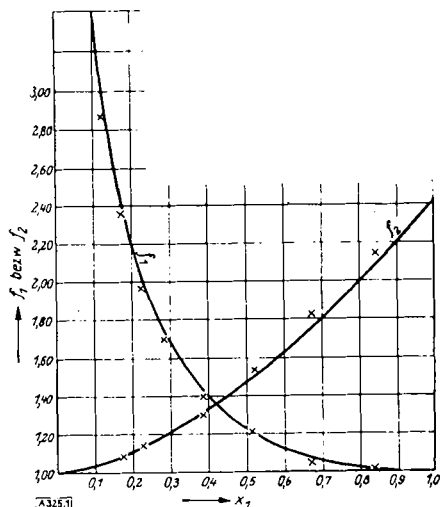


Bild 1  
Aktivitätskoeffizienten im System Äthylalkohol(1)-Wasser(2)-  
 $x$  = experimentelle Werte von Colburn<sup>11)</sup>, die ausgezogenen Kurven wurden  
nach van Laar (Gleichung 8) berechnet.

Wohl<sup>7)</sup> und Benedict<sup>2)</sup> haben Gleichung (6) systematisch erweitert, um ihr einen größeren Geltungsbereich zu verleihen. Benedict gibt für Mehrstoffsysteme folgende allgemeine Gleichung an

$$\log f_r = \sum_{ijk} x_i x_j x_k A_{ijk} - 3 \sum_{ijkl} x_i x_j x_k x_l A_{ijkl} \quad (10)$$

$n$  ist die Anzahl der Komponenten des Systems,  $r$  ist eine dieser Komponenten. Die Auflösung der Gleichung geht nach folgendem Schema

$$\sum_{ijk} x_i x_j x_k A_{ijk} - \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ x_i \sum_{j=1}^{n-1} \left[ x_j \sum_{k=1}^{n-1} (x_k A_{ijk}) \right] \right\}$$

(Hat eine Konstante lauter gleiche Indizes, so ist sie Null, also  $A_{111} = 0$ ,  $A_{22} = 0$  usw. Die Konstanten stehen im Zusammenhang mit den Mischungswärmen, und  $A_{11}$  usw. ist Null, weil beim Mischen z. B. von 1 mit 1 kein Wärmeeffekt auftritt).

Auflösung von (10) liefert für ein Zweistoffsystem:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= (12 x_1^2 x_2 - 12 x_1^3 x_2) A_{1112} + (12 x_1 x_2^2 - 18 x_1^2 x_2^2) A_{1122} \\ &\quad + (4 x_2^3 - 12 x_1 x_2^3) A_{1222} \\ \log f_2 &= (12 x_1 x_2^2 - 12 x_1^2 x_2^2) A_{1222} + (12 x_1^2 x_2 - 18 x_1^3 x_2^2) A_{1122} \\ &\quad + (4 x_1^3 - 12 x_1^3 x_2) A_{1112} \end{aligned} \quad (11)$$

Bei Dreistoffsystemen hat man versucht, Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten anzugeben, die nur die binären Konstanten der zugehörigen Zweistoffsysteme enthalten, bei denen also keine neuen ternären Konstanten auftreten. Ternäre Konstanten machen nämlich Partialdruckmessungen im ternären System notwendig, die sehr viel experimentelle Arbeit erfordern, weil man zur Analyse eines Dreistoffgemisches die Abhängigkeit zweier Größen, z. B. des Brechungsindex und der Dichte, von der Zusammensetzung braucht. Man muß daher das ganze System für diese beiden Größen durchzeichnen.

Sind alle drei Zweistoffgemische „symmetrisch“, d. h. lassen sich die  $\log f$ -Werte durch (7) darstellen, so hat man nach Wohl<sup>7)</sup> und Benedict<sup>2)</sup> für das Dreistoffsystem folgende einfache Gleichung ohne ternäre Konstanten:

$$\log f_1 = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 + x_2 x_3 (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \quad (12)$$

$A_{12}$ ,  $A_{13}$  und  $A_{23}$  sind die Konstanten aus Gleichung (7) für das 1,2-, 1,3- und 2,3-System, das Dreistoffsystem ist also direkt aus den drei zugehörigen binären Systemen berechenbar. Leider ist jedoch der Fall selten, daß in allen drei Zweistoffgemischen die  $\log f$ -Werte durch (7) befriedigend darstellbar sind. Daher ist die praktische Bedeutung von (12) gering.

Der ausführlicheren Gleichung (6) für ein Zweistoffsystem entspricht für ein Dreistoffsystem die Beziehung<sup>2,7)</sup>

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2 x_1 (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2 x_1 (A_{31} - A_{13})] \\ &\quad + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2 x_1 (A_{31} - A_{13}) + 2 x_3 (A_{32} - A_{23})] \\ &\quad - C (1 - 2 x_1) \end{aligned} \quad (13)$$

Aber die eine (unterstrichene) ternäre Konstante  $C$  macht bereits eine experimentelle Partialdruckmessung im Dreistoffsystem notwendig<sup>12)</sup>.

Dem van Laarschen Ansatz (8) entspricht im ternären System<sup>7)</sup>

$$\log f_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} \right)^2 + x_3^2 A_{13} \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right)^2 + x_2 x_3 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{31}}{A_{13}} (A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{21}})}{(x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}})^2} \quad (14)$$

(14) wurde unter folgender Voraussetzung abgeleitet:

$$\frac{A_{32}}{A_{23}} = \frac{A_{31}}{A_{13}} \frac{A_{12}}{A_{21}} \quad (15)$$

Diese Festlegung der Asymmetrie des dritten binären Paares durch die Asymmetrie der beiden andern ist ein Nachteil der Gleichung (14). Jedoch ist (15) häufig mit genügender Genauigkeit erfüllt (wenn die Aktivitätskoeffizienten der drei Zweistoffsysteme sich nach (8) darstellen lassen!). In (14) tritt keine neue Konstante auf, man kann das ternäre System direkt aus den binären berechnen.

Aus (10) erhält man für ein Dreistoffsystem

$$\begin{aligned} \log f_1 &= (12 x_1^2 x_2 - 12 x_1^3 x_2) A_{1112} + (12 x_1 x_2^2 - 18 x_1^2 x_2^2) A_{1122} \\ &\quad + (4 x_2^3 - 12 x_1 x_2^3) A_{1222} + (12 x_1^2 x_3 - 12 x_1^3 x_3) A_{1113} \\ &\quad + (12 x_1 x_3^2 - 18 x_1^2 x_3^2) A_{1133} + (4 x_3^3 - 12 x_1 x_3^3) A_{1333} \\ &\quad + (-12 x_2^2 x_3) A_{2223} + (-18 x_2^3 x_3^2) A_{2233} + (-12 x_2 x_3^2) A_{2333} \\ &\quad + (24 x_1 x_2 x_3 - 36 x_1^2 x_2 x_3) A_{1123} \\ &\quad + (12 x_2^2 x_3 - 36 x_1 x_2^2 x_3) A_{1223} \\ &\quad + (12 x_2 x_3^2 - 36 x_1 x_2 x_3^2) A_{2323} \end{aligned} \quad (16)$$

$\log f_2$  und  $\log f_3$  erhält man wieder nach dem Prinzip der cyclischen Vertauschung. Zu den 9 Konstanten der zugehörigen binären Systeme aus Gleichung (11) treten drei neue (unterstrichene) Konstanten im ternären System. Man kann demnach wieder wie bei Gleichung (13) die Aktivitätskoeffizienten des Dreistoffsystems nicht ohne weiteres aus denen der drei binären Gemische berechnen, sondern man braucht die drei Partialdrucke in mindestens einem Punkt des ternären Systems.

Es wäre natürlich naheliegend, die Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen durch einfache Interpolation zwischen den  $f$ -Werten der binären Systeme zu ermitteln. Gibt man das Dreistoffgemisch in der üblichen Gibbsschen Dreiecksdarstellung wieder (Bild 2) und trägt man auf 12 die  $f_1$ -Werte im 1,2-System, auf 13 die  $f_1$ -Werte im 1,3-System ein (in Bild 2 sind nur wenige Werte schematisch angegeben), so könnte man annehmen,

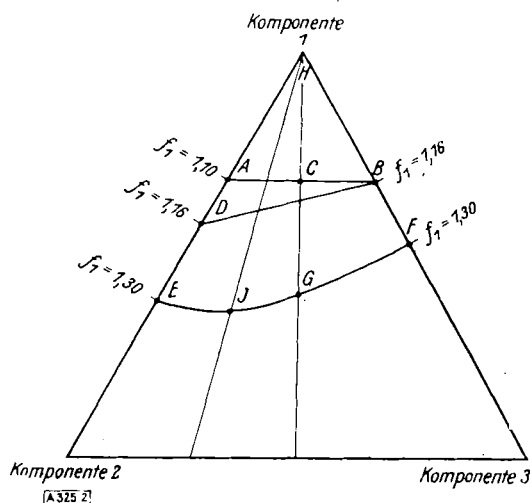


Bild 2

Lineare Interpolation zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten eines ternären Systems aus den Werten der binären Systeme und Interpolation nach Scheibel.

(E J G F = geometrischer Ort für konstante  $f_1$ -Werte).

<sup>12)</sup> Um  $\log f_2$  (bzw.  $\log f_3$ ) zu erhalten, verfährt man nach dem Prinzip der cyclischen Vertauschung, d. h. an Stelle von 1 tritt 2 (bzw. 3), an Stelle von 2 tritt 3 (bzw. 1) und an Stelle von 3 tritt 1 (bzw. 2).

daß z. B.  $f_1$  in C den Wert  $(1,10 + 1,16)/2$ , oder daß jedes Gemisch auf BD den  $f_1$ -Wert 1,16 haben müßte. Beide Annahmen sind meist unzutreffend. Bessere Resultate sollen erhalten werden, wenn die lineare Interpolation nicht auf der normalen Molenbruchbasis, sondern auf Volumenbruchbasis durchgeführt wird<sup>4</sup>). Gute Ergebnisse für  $f_1$  im ternären System nach dem Interpolationsverfahren sind nur zu erwarten, wenn das 2,3-Gemisch ideal ist, da man ja bei der Interpolation die Wechselwirkung zwischen 2 und 3 nicht berücksichtigt. Scheibel<sup>13</sup>) gibt eine nicht lineare Interpolation an: Zeigen z. B. alle drei Zweistoffgemische positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, so soll in Bild 2 der Punkt G auf der Mittellinie mit  $f_1 = 1,30$  dadurch erhalten werden, daß man  $HG = \frac{HF + HE}{2}$  macht. Halbiert man den Winkel EHG nochmals, so erhält man J mit  $f_1 = 1,30$ , wenn  $HJ = \frac{GH + HE}{2}$  ist. Verbindet man EJGF durch eine Kurve, so hat man den geometrischen Ort für konstante  $f_1$ -Werte. Scheibel gibt an, daß er nach seinem Verfahren sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt habe. Wir konnten jedoch diese Angabe nicht bestätigen.

Schließlich sei noch das Verfahren von Redlich und Kister<sup>14</sup>) erwähnt, die Gleichungen für  $\log(f_1/f_2)$  angeben.  $\log(f_1/f_2)$  ist nämlich mit der für Destillationen wichtigen relativen Flüchtigkeit nach (1), (2) und (3) verknüpft durch die einfache Beziehung

$$\log \alpha = \log(f_1/f_2) + \log(p_{01}/p_{02}) \quad (17)$$

$\log(f_1/f_2)$  hängt auf das engste zusammen mit der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G^{15})$ , die für Zweistoffgemische von den genannten Autoren durch folgende Reihenentwicklung dargestellt wird

$$\frac{\Delta G}{2,3 RT} = -x(1-x)[B + C(2x-1) + D(2x-1)^2 + \dots] \quad (18)$$

Aus (18) und  $\log(f_1/f_2) = \frac{\partial \Delta G}{\partial x_1}$  ergibt sich

$$\log(f_1/f_2) = \frac{B(1-2x) + C[6x(1-x) - 1] + D(1-2x)[1-8x(1-x)] + \dots}{D(1-2x)} \quad (19)$$

Sind alle Konstanten Null, so liegt eine ideale Lösung vor ( $\Delta G^0 = 0$ ); ist  $B \neq 0$ ,  $C = 0$ ,  $D = 0 \dots$ , so entspricht (19) der vereinfachten Margules'schen Gleichung (7); ist  $B \neq 0$ ,  $C \neq 0$ ,  $D = 0 \dots$ , so entspricht (19) der normalen Margules'schen Gleichung (6). Systeme aus einer assoziierenden und einer nicht assoziierenden Komponente sind häufig durch (19) mit  $B \neq 0$ ,  $D \neq 0$ ,  $C = 0 \dots$  darstellbar.

Für ein Dreistoffsystem geben Redlich und Kister folgende entsprechende Gleichung an:

$$\log(f_2/f_1) = B_{12}(x_1 - x_2) + \frac{C_{12}}{2}[3(x_1 - x_2)^2 + (x_1 + x_2)^2] + D_{12}(x_1 - x_2)[(x_1 - x_2)^2 - 4x_1x_2] + \dots + x_2[B_{23} - B_{31} + C_{23}(2x_2 - x_3) + C_{31}(2x_1 - x_3)] + D_{23}(3x_2^2 - 4x_2x_3 + x_3^2) - D_{31}(3x_1^2 - 4x_1x_3 + x_3^2) + \frac{C}{2}(x_1 - x_2) + \frac{D_1}{2}(-x_3x_1 + 2x_1x_2 - x_2x_3 - x_2^2) + \frac{D_2}{2}(x_3x_1 + 2x_1x_2 - x_2x_3 - x_1^2) + \dots \quad (20)$$

Die Glieder mit den (unterstrichenen) ternären Konstanten  $C$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  können oft vernachlässigt werden. So zeigen die Autoren, daß das System n-Heptan-Methanol-Toluol, das von Benedict<sup>2</sup>) durchgemessen wurde, gut nach (20) nur mit den Konstanten der drei binären Systeme berechenbar ist. Das gleiche fanden wir für das System Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol, dessen Durchrechnung nach den hier angegebenen Verfahren wir später wiedergeben.

### Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ternärer Systeme aus dem Gesamtdruck

Da wohl sicher anzunehmen ist, daß es zahlreiche ternäre Systeme gibt, die nur unter Zuhilfenahme ternärer Konstanten gut berechenbar sind, haben wir versucht, diese Konstanten in der Benedict'schen Gleichung (16) zu ermitteln, ohne Partialdrucke im ternären System experimentell bestimmen zu müssen. Zu diesem Zweck haben wir das erwähnte Colburn'sche Extrapolationsverfahren zur Ermittlung der Endwerte der Aktivitätskoeffizienten aus den Gesamtdruckkurven in einem Zweistoffsystem auf ein Dreistoffsystem ausgedehnt. Es wurde der Gesamtdruck im ternären System auf Linien mit konstantem Verhältnis  $x_2/x_3$ ,  $x_1/x_3$  und  $x_1/x_2$  gemessen (z. B. auf der Mittellinie

in Bild 3). Dabei wurde angenommen, daß z. B. (2 + 3) in konstantem Verhältnis sich gegenüber 1 etwa wie eine Verbindung verhält, und daß man nach (9) Näherungswerte für  $f_1$  bei  $x_1 < 0,3$  erhält, wenn man  $f_{(2+3)} = 1$  setzt:

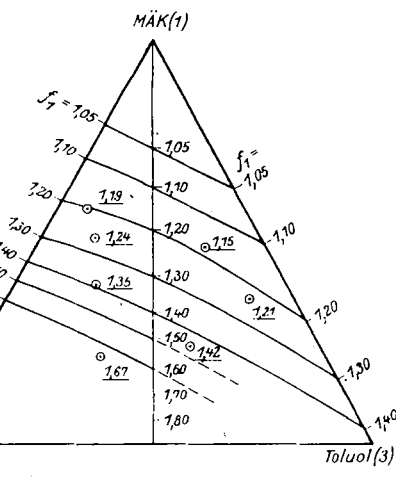


Bild 3

Aus den aus dem Gesamtdruck berechneten  $f_1$ -Werten in den binären Systemen Methyläthylketon-n-Heptan, Methyläthylketon-Toluol und im ternären System Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol (auf der Mittellinie) wurden Kurven konstanter  $f_1$ -Werte konstruiert. Die mit  $\odot$  bezeichneten Punkte sind experimentelle Werte von Steinhäuser.

in Bild 3). Dabei wurde angenommen, daß z. B. (2 + 3) in konstantem Verhältnis sich gegenüber 1 etwa wie eine Verbindung verhält, und daß man nach (9) Näherungswerte für  $f_1$  bei  $x_1 < 0,3$  erhält, wenn man  $f_{(2+3)} = 1$  setzt:

$$f_1 \approx \frac{p - p_0}{p_{01} \cdot x_1} \cdot \frac{(2+3)}{(2+3)} \cdot \frac{x(2+3)}{x(2+3)} \quad (21)$$

Dabei bedeuten  $x_{(2+3)}$  den Molenbruch von (2 + 3), also  $x_2 + x_3$ , und  $p_{0(2+3)}$  den Dampfdruck von (2 + 3) in dem gewählten Verhältnis ohne Zusatz von 1 bei der Temperatur des Systems. Diese Methode wurde bei  $f_1$  für  $x_2 = x_3$ , bei  $f_2$  für  $x_1 = x_3$  und bei  $f_3$  für  $x_1 = x_2$  durchgeführt. Setzt man die aus den Näherungswerten extrapolierten  $(\log f_1)_{x_1 \rightarrow 0}$ ,  $(\log f_2)_{x_2 \rightarrow 0}$  und  $(\log f_3)_{x_3 \rightarrow 0}$ -Werte in Gleichung (16)

$$\begin{aligned} \text{bei } x_1 = 0, x_2 = x_3 = 0,5 \text{ bzw.} \\ \text{bei } x_2 = 0, x_1 = x_3 = 0,5 \text{ bzw.} \\ \text{bei } x_3 = 0, x_1 = x_2 = 0,5 \end{aligned}$$

ein, so hat man drei Gleichungen mit den drei Unbekannten  $A_{1123}$ ,  $A_{1223}$  und  $A_{1233}$ , die sich somit ermitteln lassen. Man kann dann weiter mittels (16) die Aktivitätskoeffizienten im gesamten ternären System berechnen. Im folgenden haben wir die Berechnung für ein praktisches Beispiel durchgeführt.

### Prüfung der verschiedenen Berechnungsmethoden am System Methyläthylketon(1)-n-Heptan(2)-Toluol(3)

a) Nach Benedict (Gleichung (16)) mit Hilfe von Gesamtdruckmessungen.

Die Partialdrucke im System Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol und in den drei zugehörigen binären Systemen wurden sehr genau von Steinhäuser und White<sup>16</sup>) gemessen. Wir haben in den drei binären Systemen und im ternären System nur den Gesamtdruck bei der konstanten Temperatur 81,5° C bestimmt. Für die Zweistoffgemische wurden nach dem Colburn'schen Verfahren angenäherte Werte für  $A_{12}$  und  $A_{21}$ ,  $A_{13}$  und  $A_{31}$ , sowie  $A_{23}$  und  $A_{32}$  für Gleichung (8) ermittelt. Durch Ausprobieren wurden Werte gefunden, die Aktivitätskoeffizienten liefern, mit denen man Gesamtdampfdrucke berechnen kann, die von den gefundenen um weniger als 2 % abweichen. In Tabelle 1 sind die berechneten und die experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten angegeben. Außerdem sind die gemessenen Gesamtdrucke mit denjenigen verglichen, die man aus den berechneten Aktivitätskoeffizienten mittels Gleichung (3) zurückrechnen kann.

<sup>16</sup>) Ind. Engng., Chem. 41, 2912 [1949].

<sup>13</sup>) Ind. Engng. Chem. 41, 1076 [1949].

<sup>14</sup>) Ebenda 40, 345 [1948].

<sup>15</sup>)  $\Delta G^0$  (excess free enthalpy) ist der Überschuß an freier Mischungsenthalpie gegenüber dem Betrag bei idealen Gemischen, also  $\Delta G^0 = RT(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2)$  bei einem binären System.

Methyläthylketon(1)-n-Heptan (2)								Methyläthylketon(1)-Toluol (3)								n-Heptan(2)-Toluol (3)							
$x_1$	$x_2$	p gef.	$f_1$ aus p	$f_1$ nach St.	$f_2$ aus p	$f_2$ nach St.	p ber.	$x_1$	$x_3$	p gef.	$f_1$ aus p	$f_1$ St.	$f_2$ aus p	$f_2$ St.	p ber.	$x_2$	$x_3$	p gef.	$f_2$ aus p	$f_2$ St.	$f_3$ aus p	$f_3$ St.	p ber.
0,1	0,9	610	2,47	2,62	1,01	1,01	609	0,1	0,9	383	1,35	1,43	1,00	1,00	388	0,1	0,9	336	1,28	1,26	1,00	1,01	335
0,2	0,8	704	2,05	2,10	1,04	1,05	715	0,2	0,8	452	1,27	1,27	1,01	1,03	458	0,2	0,8	358	1,22	1,20	1,01	1,02	360
0,3	0,7	766	1,74	1,74	1,10	1,11	778	0,3	0,7	514	1,20	1,19	1,03	1,06	519	0,3	0,7	378	1,16	1,15	1,03	1,04	379
0,4	0,6	815	1,51	1,50	1,19	1,21	820	0,4	0,6	572	1,14	1,13	1,06	1,09	573	0,4	0,6	396	1,12	1,10	1,05	1,06	395
0,5	0,5	852	1,33	1,34	1,32	1,33	848	0,5	0,5	621	1,10	1,08	1,10	1,12	623	0,5	0,5	410	1,08	1,07	1,08	1,10	411
0,6	0,4	876	1,20	1,22	1,49	1,51	866	0,6	0,4	664	1,06	1,05	1,14	1,16	665	0,6	0,4	421	1,05	1,04	1,12	1,13	421
0,7	0,3	887	1,11	1,13	1,73	1,74	876	0,7	0,3	706	1,03	1,03	1,20	1,21	709	0,7	0,3	429	1,03	1,03	1,16	1,17	431
0,8	0,2	887	1,05	1,07	2,06	2,07	879	0,8	0,2	747	1,01	1,01	1,27	1,26	748	0,8	0,2	437	1,01	1,01	1,22	1,22	439
0,9	0,1	871	1,01	1,02	2,52	2,5	865	0,9	0,1	786	1,00	1,00	1,35	1,35	784	0,9	0,1	444	1,00	1,00	1,28	1,25	444
Die berechneten f-Werte wurden nach								Die berechneten f-Werte wurden								Die berechneten f-Werte wurden nach							
$\log f_1 = \frac{A_{12} x_2^2}{(A_{21} x_1 + x_2)^2}$ u. $\log f_2 = \frac{A_{21} x_1^2}{(A_{12} x_2 + x_1)^2}$								nach $\log f_1 = A x_3^2$ u. $\log f_2 = A x_1^2$								$\log f_2 = A x_3^2$ u. $\log f_3 = A x_2^2$ mit							
mit $A_{12} = 0,48$ , $A_{21} = 0,50$ erhalten.								mit $A = 0,1614$ erhalten.								$A = 0,134$ erhalten.							

Tabelle 1. Vergleich der aus dem Gesamtdruck berechneten Aktivitätskoeffizienten und der von Steinhauser<sup>8</sup> experimentell gefundenen Werte in den drei binären Systemen Methyläthylketon-n-Heptan, Methyläthylketon-Toluol und n-Heptan-Toluol

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\frac{12 x_1^2 x_2}{12 x_1^2 x_2}$	$\frac{12 x_1 x_2}{18 x_1^2 x_2^2}$	$\frac{4 x_2^3}{12 x_1 x_2^2}$	$\frac{12 x_1^2 x_3}{12 x_1^2 x_3}$	$\frac{12 x_1 x_3}{18 x_1^2 x_3^2}$	$\frac{4 x_3^3}{12 x_1 x_3^2}$	$\frac{12 x_2^3}{12 x_2^3}$	$\frac{18 x_2^2 x_3}{18 x_2^2 x_3}$	$\frac{12 x_2 x_3}{36 x_1^2 x_3^2}$	$\frac{12 x_2^2 x_3}{36 x_1 x_2^2 x_3}$	$\frac{12 x_2 x_3^2}{36 x_1 x_2 x_3^2}$
0,9	0,05	0,05	0,0486	-0,0094	-0,00085	0,0486	-0,0094	-0,00085	-0,00007	-0,00011	-0,00007	-0,0189	-0,0025
0,8	0,1	0,1	0,1536	-0,0192	-0,0056	0,1536	-0,0192	-0,0056	-0,0012	-0,0018	-0,0012	-0,0384	-0,0168
0,6	0,2	0,2	0,3456	-0,0288	-0,0256	0,3456	-0,0288	-0,0256	-0,0192	-0,0288	-0,0192	-0,0576	-0,0768
1/3	1/3	1/3	0,2963	0,2222	0,0	0,2963	0,2222	0,0	-0,148	-0,2214	-0,148	0,4452	0,0
0,2	0,4	0,4	0,1536	0,2688	0,1024	0,1536	0,2688	0,1024	-0,3072	-0,4608	-0,3072	0,5376	0,3072
0,2	0,6	0,2	0,2304	0,6048	0,3456	0,0768	0,0672	0,0128	-0,5184	-0,2592	-0,0576	0,4032	0,3456
0,0	0,5	0,5	—	—	0,5	—	—	0,5	-0,75	-1,125	-0,75	—	1,5

Tabelle 2. Berechnung der Klammerausdrücke von Gleichung (16) für einige runde Molenbrüche

Damit man die Aktivitätskoeffizienten des ternären Systems nach (16) ermitteln kann, muß man zunächst die der drei binären Systeme nach (11) darstellen. Mit den Konstanten

$$\begin{aligned} A_{1112} &= 0,1278 & A_{1113} &= 0,0481 & A_{2223} &= 0,0307 \\ A_{1122} &= 0,1575 & A_{1123} &= 0,0463 & A_{2233} &= 0,0482 \\ A_{1222} &= 0,1245 & A_{1233} &= 0,0481 & A_{2333} &= 0,0307 \end{aligned}$$

ließen sich unsere aus dem Gesamtdruck ermittelten Aktivitätskoeffizienten gut wiedergeben. Man erhält diese Konstanten, indem man z. B. im 1,2-System in die Gleichungen (11) drei berechnete Aktivitätskoeffizienten  $f_1$  bzw.  $f_2$  einsetzt und aus den drei Gleichungen die drei unbekannten Konstanten ausrechnet.

Der gefundene Gesamtdruck für das binäre Gemisch n-Heptan(2)-Toluol (3) im Verhältnis 1:1 beträgt 410 mm bei 81,5° C. Für  $x_1 = 0,1$ ,  $x_2 = x_3 = 0,45$  wurden 515, für  $x_1 = 0,2$ ,  $x_2 = x_3 = 0,4$  wurden 599 mm gefunden, woraus man nach Colburn durch Extrapolation  $f_1(x_1 \rightarrow 0, x_2 = x_3) = 1,90$  findet. Analog erhält man  $f_2(x_2 \rightarrow 0, x_1 = x_3) = 2,25$  und  $f_3(x_3 \rightarrow 0, x_1 = x_2) = 1,08$ . Setzt man diese Werte in (16) ein, so erhält man für die ternären Konstanten

$$A_{1123} = 0,155 \quad A_{1223} = 0,085 \quad A_{1233} = 0,110$$

In Tabelle 2 sind die zur Auswertung von Gleichung (16) notwendigen Klammerausdrücke für einige runde Molenbrüche angegeben. Für das oben genannte Dreistoffsystem wurden  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  mit Hilfe der berechneten ternären Konstanten und daraus der Gesamtdruck für drei verschiedene Zusammensetzungen ermittelt. Es ergeben sich folgende Werte:

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$
1/3	1/3	1/3	1,40	1,27	1,05	685	682
0,6	0,2	0,2	1,13	1,72	1,08	780	785
0,2	0,6	0,2	1,77	1,06	1,08	646	655

Tabelle 3

Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Gesamtdrucke ist befriedigend.  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  wurden nur auf den drei Mittellinien des Gibbs'schen Dreiecks ermittelt (Tabelle 4

unter I). Zusammen mit den Aktivitätskoeffizienten in den binären Systemen wurden daraus Linien konstanter f-Werte gezogen (in Bild 3 für  $f_1$  durchgeführt). Die experimentellen Punkte von Steinhauser wurden mit diesen Werten verglichen (Tabelle 5 unter I). Die Aktivitätskoeffizienten von Toluol sind in Tabelle 5 nicht mitgeführt, weil die experimentellen Werte nur im Bereich zwischen 1,00 und 1,16 schwanken. Auf der Linie  $x_1 = x_2$  wird offensichtlich als Höchstwert etwa 1,10 erhalten, was nach unserer Methode gut vorausgesagt wird (Tabelle 4). Die ternären Aktivitätskoeffizienten ändern sich nur wenig, wenn man bei Berechnung der binären Konstanten nicht vom Gesamtdruck, sondern von den aus Partialdruckmessungen ermittelten Aktivitätskoeffizienten ausgeht (in Tabelle 4 und 5 unter II angeführt).

b) Nach Benedict (Gleichung (16)) unter Benützung von Partialdruckmessungen im ternären System.

Die aus Partialdrucken ermittelten Aktivitätskoeffizienten in den binären Systemen konnten nach Gleichung (11) gut dargestellt werden mit den Konstanten

$$\begin{aligned} A_{1112} &= 0,1505 & A_{1113} &= 0,03998 & A_{2223} &= 0,03367 \\ A_{1122} &= 0,1446 & A_{1123} &= 0,04755 & A_{2233} &= 0,03750 \\ A_{1222} &= 0,1473 & A_{1233} &= 0,05768 & A_{2333} &= 0,04767 \end{aligned}$$

die man analog wie unter a) für jedes System durch Einsetzen dreier experimentell gefundener Aktivitätskoeffizienten in die Gleichungen (11) ermittelt. Wie der Vergleich mit den unter a) berechneten Konstanten zeigt, sind diese Konstanten sehr empfindlich gegenüber kleinen Änderungen der f-Kurven. Einige mit Hilfe der verschiedenen Konstanten berechnete Aktivitätskoeffizienten sind in Tabelle 6 einander gegenübergestellt ( $f_1$  und  $f_{11}$ ), die Abweichungen sind trotz der relativ großen Differenzen zwischen den Konstanten gering, so daß sie für die Berechnung der relativen Flüchtigkeit keine sehr wesentliche Rolle spielen. Aus einem experimentellen Punkt des ternären Systems und den

$x_1$	$x_2$ $= x_8$	$f_1$ I	$f_1$ II	$f_1$ Gl. 16	$f_1$ Gl. 14	$f_1$ Gl. 13	$f_1$ Redl.	$x_2$	$x_1$ $= x_8$	$f_2$ I	$f_2$ II	$f_2$ Gl. 16	$f_2$ Gl. 14	$f_2$ Gl. 13	$f_2$ Redl.	$x_3$	$x_1$ $= x_2$	$f_3$ I	$f_3$ Gl. 14	$f_3$ Gl. 13	$f_3$ Redl.
0,0	0,5	1,90	1,90	2,12	2,30	1,90		0,0	0,5	2,25	2,25	1,99	2,20			0,0	0,5	1,08			
0,2	0,4	1,59	1,59	1,56	1,60	1,52	1,54	0,2	0,4	1,48	1,48	1,51	1,57	1,41	1,52	0,2	0,4		1,08	1,02	1,08
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,40	1,41	1,36	1,37	1,34	1,37	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,27	1,29	1,33	1,35	1,25	1,33	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,05			
0,4	0,3	1,32	1,32	1,28	1,28	1,27	1,28	0,4	0,3	1,20	1,23	1,26	1,26	1,19	1,26	0,4	0,3		1,05	1,04	0,99
0,6	0,2	1,13	1,15	1,13	1,11	1,13	1,10	0,6	0,2	1,06 <sub>5</sub>	1,11	1,12	1,09	1,08	1,08	0,6	0,2	1,01 <sub>5</sub>	1,03	1,03	0,95
0,8	0,1	1,03			1,02			0,8	0,1	1,01			1,02			0,8	0,1				

Tabelle 4. Auf den Mittellinien des Gibbs'schen Dreiecks im ternären System Methyläthylketon(1)-n-Heptan(2)-Toluol(3) nach den besprochenen Verfahren berechnete Aktivitätskoeffizienten

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$f_1^I$	$f_1^{II}$	$f_1^{Gl.16}$	$f_1^{Gl.14}$	$f_1^{Gl.13}$	$f_1^{Redl.}$	$f_1^{exp.}$	$f_2^I$	$f_2^{II}$	$f_2^{Gl.16}$	$f_2^{Gl.14}$	$f_2^{Gl.13}$	$f_2^{Redl.}$	$f_2^{exp.}$	$f_2^{Scheibel}$
0,743	0,225	0,032	1,07	1,10	1,09	1,07	1,08	1,08	1,07	1,92	1,93	1,92			1,98	1,91	
0,588	0,346	0,066	1,19	1,21	1,20	1,18	1,18	1,19	1,18	1,53	1,53	1,53	1,58	1,53	1,58	1,54	1,50
0,658	0,196	0,146	1,10	1,12	1,09	1,09	1,11	1,08	1,08	1,89	1,88	1,85			1,88	1,79	
0,514	0,379	0,107	1,26	1,28	1,26	1,25	1,25	1,25	1,25	1,41	1,42	1,44	1,46	1,40	1,45	1,45	1,37
0,499	0,154	0,347	1,17	1,17	1,15	1,14	1,15	1,13	1,13	1,70	1,69	1,69	1,79	1,57	1,72	1,71	1,46
0,482	0,149	0,369	1,17	1,17	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1,70	1,69	1,69	1,79	1,56	1,71	1,68	1,45
0,282	0,477	0,241	1,55	1,55	1,51	1,57	1,50	1,52	1,52	1,15	1,19	1,22	1,20	1,15	1,20	1,21	1,13
0,350	0,113	0,537	1,25	1,25	1,22	1,20	1,20	1,22	1,20	1,56	1,58	1,59	1,66	1,48	1,60	1,62	1,40
0,241	0,289	0,470	1,45	1,48	1,42	1,46	1,40	1,42	1,42	1,25	1,28	1,32	1,31	1,23	1,30	1,31	1,19
0,208	0,506	0,286	1,67	1,67	1,65	1,71	1,62	1,62	1,65	1,10	1,14	1,16	1,14	1,10	1,13	1,16	1,08
0,394	0,431	0,175	1,40	1,40	1,38	1,39	1,36	1,38	1,38	1,25	1,28	1,31	1,31	1,25	1,30	1,31	1,20
0,183	0,301	0,516	1,51	1,55	1,52	1,54	1,48	1,50	1,50	1,21	1,24	1,27	1,26	1,20	1,26	1,26	1,17

Tabelle 5. Vergleich der nach den besprochenen Verfahren berechneten und der von *Steinhauser* experimentell gefundenen  $f_1$ - und  $f_2$ -Werte im ternären System Methyläthylketon(1)-n-Heptan(2)-Toluol(3)

MÄK - n-Heptan					MÄK - Toluol					n-Heptan-Toluol				
$x_1$	$f_1^I$	$f_1^{II}$	$f_2^I$	$f_2^{II}$	$x_1$	$f_1^I$	$f_1^{II}$	$f_2^I$	$f_2^{II}$	$x_2$	$f_2^I$	$f_2^{II}$	$f_3^I$	$f_3^{II}$
0,2	2,045	2,10	1,05	1,065	0,2	1,27	1,30			0,2	1,22	1,23	1,01	1,01
0,3	1,73	1,74			0,3	1,195	1,19	1,04	1,07					
0,5	1,33	1,35	1,32	1,34	0,5	1,10	1,08	1,10	1,125	0,5	1,08	1,065	1,08	1,10
0,8			2,05	2,10	0,7	1,04	1,03	1,19 <sub>s</sub>	1,21	0,8	1,01	1,025	1,22	1,21

Tabelle 6. Die  $f_1$ -Werte wurden mit den unter a) ermittelten Konstanten, die  $f_{II}$ -Werte mit den unter b) ermittelten Konstanten berechnet

binären Konstanten wurden nach Gleichung (16) folgende ternäre Konstanten gefunden:

$$A_{1123} = 0,122 \quad A_{1223} = 0,122 \quad A_{1233} = 0,096$$

Die daraus ermittelten Aktivitätskoeffizienten im Dreistoffsystem sind in Tabelle 4 und 5 ebenfalls angegeben.

#### c) Nach Gleichung (14).

Die aus den Partialdrucken von *Steinhauser* ermittelten Aktivitätskoeffizienten in den binären Systemen konnten nach (8) mit den Konstanten

$$\begin{aligned} A_{12} &= 0,508 & A_{13} &= 0,2044 & A_{23} &= 0,176 \\ A_{31} &= 0,508 & A_{32} &= 0,139 & A_{33} &= 0,1074 \end{aligned}$$

gut wiedergegeben werden. Damit (14) für das Dreistoffsystem anwendbar ist, muß (15) erfüllt sein. Durch Einsetzen der binären Konstanten in (15) erhält man

$$\frac{0,1074}{0,176} \cong \frac{0,129}{0,2044} \cdot \frac{0,508}{0,508} \text{ oder } 0,61 \cong 0,68$$

Eine bessere Übereinstimmung ist kaum zu erwarten. Auch hier wurden die Aktivitätskoeffizienten nur auf den Mittellinien des ternären Systems berechnet (Tabelle 4) und Linien konstanter  $f$ -Werte konstruiert (diese etwas rohe Methode kann man natürlich verfeinern, indem man z. B.  $f_1$  auch noch für die Linien  $x_2 = 0,75$   $x_3$  und  $x_2 = 0,25$   $x_3$  berechnet. Man erhält nach diesem Verfahren relativ rasch einen guten Überblick über das ganze System). In Tabelle 5 sind die berechneten mit den experimentell gefundenen  $f_1$ - und  $f_2$ -Werten verglichen.

#### d) Nach Gleichung (13).

Nimmt man dieselben binären Konstanten wie unter c)<sup>17)</sup> und wählt man einen von *Steinhauser* im ternären System experimentell bestimmten Punkt (z. B.  $x_1 = 0,282$ ,  $x_2 = 0,477$ ,  $x_3 = 0,241$ ,  $\log f_1 = 0,1802$ ), so erhält man aus (13)  $C = 0,13$ . Mit diesem  $C$ -Wert wurden die in Tabelle 4 und 5 angegebenen Aktivitätskoeffizienten berechnet.

#### e) Nach Gleichung (20).

Die experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten in den drei binären Systemen sind nach (19) gut darstellbar mit den Konstanten

$$\begin{aligned} B_{12} &= 0,495 & B_{13} &= 0,151 & B_{23} &= 0,113 \\ C_{12} &= 0 & C_{13} &= 0,04 & C_{23} &= 0,03 \\ D_{12} &= 0 & D_{13} &= 0 & D_{23} &= 0 \end{aligned}$$

Setzt man experimentell bestimmte ternäre Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (20) ein, so findet man, daß die ternären Konstanten  $C$ ,  $D_1$  usw. praktisch gleich Null sind. Die in Tabelle 4 und 5

<sup>17)</sup> Ganz korrekt ist dies nicht, denn es könnte sein, daß man bei Anwendung von Gleichung (6) mit etwas anderen Konstanten bessere Ergebnisse für die binären Aktivitätskoeffizienten erzielt.

angegebenen  $f$ -Werte sind nur unter Verwendung der binären Konstanten berechnet.

In der letzten Spalte von Tabelle 5 sind schließlich noch als Beispiel die Aktivitätskoeffizienten von n-Heptan angegeben, die man nach dem Interpolationsverfahren von *Scheibel* erhält. Tabelle 5 zeigt, daß das Dreistoffsystem Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol allein aus den drei binären Systemen gut nach Gleichung (14), nach *Redlich* (Gleichung (20)) oder nach der hier neu angegebenen Methode berechenbar ist. Befriedigende Ergebnisse nach Gleichung (14) sind natürlich nur zu erwarten, wenn alle drei Zweistoffgemische sich gut nach (8) darstellen lassen. Demgegenüber ist anzunehmen, daß unsere Methode auch dann Erfolg hat, wenn dies nicht der Fall ist. Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Natürlich müssen in solchen Fällen die Aktivitätskoeffizienten in den binären Systemen durch Partialdruckmessungen bestimmt werden. Die Interpolation nach *Scheibel* macht am wenigsten Mühe, aber die Resultate sind wesentlich schlechter, wie aus Tabelle 5 hervorgeht. Die besten Ergebnisse lieferte, wie zu erwarten war, die *Benedictsche* Gleichung (16), wenn die ternären Konstanten unter Verwendung eines experimentellen Punktes aus dem Dreistoffsystem berechnet wurden.

Herrn Prof. Dr. Freudenberg, Heidelberg, sowie den Farbenfabriken Bayer, Werk Uerdingen, haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Herr Direktor Dr. Reppe, Ludwigshafen, stellte uns entgegenkommenderweise reines n-Heptan zur Verfügung.

#### Zusammenfassung

Es werden die bekannten Näherungsgleichungen für die Aktivitätskoeffizienten von Zwei- und Dreistoffsystemen besprochen. Für Zweistoffsysteme gibt *Colburn* eine Extrapolationsmethode an, um die Aktivitätskoeffizienten aus dem Gesamtdruck zu berechnen. Dieses Verfahren wird hier auf Dreistoffsysteme erweitert. Dazu haben wir angenommen, daß sich z. B. (Komponente 2 + Komponente 3) in einem konstanten Verhältnis gegenüber 1 wie eine einzige Komponente verhält. Damit erhält man aus Gesamtdruckmessungen im ternären System mittels Gleichung (21) durch Extrapolation z. B. einen Näherungswert für  $f_1$  bei  $x_1 = 0,0$ ,  $x_2 = x_3 = 0,5$ . Analog kann man Näherungswerte für  $f_2$  und für  $f_3$  ermitteln. Setzt man diese in Gleichung (16) ein, so erhält man drei Gleichungen mit den drei Unbekannten  $A_{1123}$ ,  $A_{1223}$  und  $A_{1233}$ . Es ist dann möglich, mittels (16) die Aktivitätskoeffizienten im gesamten ternären System zu berechnen. An dem von *Steinhauser* und *White* gut durchgemessenen System Methyläthylketon-n-Heptan-Toluol wurde das neue Verfahren geprüft und mit anderen Berechnungsmethoden verglichen.

Eingeg. am 24. November 1950. [A 325]