

BESTIMMUNG DER LÖSLICHKEIT VON GASEN UND GASGEMISCHEN

G. SCHAY, GY. SZÉKELY, GY. RÁCZ und Frau G. TRAPLY

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 8. Oktober 1957)

Selektives Auswaschen mit einem geeignet gewählten Lösungsmittel ist ein wichtiges und weit verbreitetes Verfahren zur Trennung von industriellen Gasgemischen. Zur richtigen Auswahl des jeweils geeignetsten Lösungsmittels und der günstigsten Bedingungen (Temperatur und Druck) muß man die Einzellöslichkeiten der Komponenten der fraglichen Gasmischung kennen, gegebenenfalls die Beeinflussung dieser Löslichkeiten durch die Gegenwart der übrigen Komponenten (Mischabsorption) sowie den Dampfdruck des Lösungsmittels im fraglichen Temperaturbereich. Es ist selbstverständlich, daß zur Klärung eines gegebenen Problems ausgedehnte Serienmessungen benötigt werden können, es ist daher erwünscht, daß zu diesem Zweck einfache und doch genügend genaue Schnellmethoden zur Verfügung stehen. Auf Grund eines konkreten Auftrages haben wir uns mit der Bearbeitung dieser Fragen befaßt. Die Aufgabe war die Untersuchung des aus der partiellen Oxydation des Methans stammenden Gasgemisches, mit besonderer Rücksicht auf die Reingewinnung des zu etwa 8% darin enthaltenen Azethylens. Die übrigen entscheidenden Komponenten des Gemisches sind Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 (Synthesegas) sowie etwa 4% Kohlendioxyd. Vom Gesichtspunkt der Trennung kann von diesen nur das CO₂ problematisch sein, und so bildete die Untersuchung der Absorption von Azethylen und Kohlendioxyd in einer Reihe von Lösungsmitteln den Hauptteil unserer Arbeit. Entsprechend den angewandten Industrieverfahren können die Lösungsmittel in zwei Gruppen eingeteilt werden: niedrig siedende Flüssigkeiten von geringer Viskosität, mit denen unter Normaltemperatur gearbeitet wird, und möglichst hoch siedende Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck, die für Arbeiten bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur in Frage kommen. Die letzteren haben oft auch eine verhältnismäßig hohe Viskosität.

Den verschiedenen Temperaturbereichen entsprechend haben wir zum Zweck der Serienmessungen zwei verschiedene statische Meßvorrichtungen konstruiert, ferner eine Strömungsmethode sowohl zur Bestimmung der Einzellöslichkeiten als auch insbesondere zur Messung der Mischabsorption verwendet. Die letztere ist im wesentlichen dieselbe Methode der frontalen Gas-

chromatographie, die früher zur Untersuchung der Mischadsorption ausgearbeitet wurde [1], nur mußte die chromatographische Säule statt des Adsorbens mit einem indifferenten Träger gefüllt werden, auf dessen Oberfläche das Lösungsmittel in dünner Schicht verteilt wurde. Die Methode ist daher als frontale Verteilungschromatographie zu werten. Unsere Absorptionsmessungen erstreckten sich bis zum Atmosphärendruck als obere Grenze. Unsere weiter unten beschriebenen Vorrichtungen müßten wesentlich umkonstruiert werden, um auch bei höheren Drucken zu Messungen geeignet zu sein.

Statische Meßvorrichtung

Das Prinzip der statischen Absorptionsmessungen ist einfach und allgemein bekannt. In ein zweckmäßig gestaltetes Absorptionsgefäß wird eine gemessene Menge Lösungsmittel eingeführt, durch entsprechendes Absaugen entgast, sodann aus einer Gasbürette eine gemessene Menge des zu untersuchenden Gases eingelassen. Nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes wird der Gleichgewichtsdruck abgelesen (wenn nötig, berichtigt um den Dampfdruck des Lösungsmittels); aus dem Unterschied zwischen dem tatsächlich beobachteten Druck und dem Druck, der sich für den Fall ergeben würde, wenn keine Auflösung erfolgte, kann die absorbierte Gasmenge leicht berechnet werden (abgesehen von Ausnahmefällen kann zu dieser Berechnung bis zum Atmosphärendruck innerhalb der für die Praxis erforderlichen Genauigkeit das ideale Gasgesetz verwendet werden). Zur Ausführung dieses Meßprinzips haben wir zweierlei Meßvorrichtungen verwendet, je nachdem ob es sich um Bestimmungen über oder unter Raumtemperatur handelte.

a) Bei Messungen *über Raumtemperatur*, besonders wenn der Dampfdruck des Lösungsmittels bedeutend wird, ist die Vermeidung der Kondensation des Lösungsmittels in den ungetemperten Teilen der Apparatur das grundlegende Problem. Auf konstanter höherer Temperatur schwer zu halten sind die Gasbürette, das Ablesemanometer und insbesondere die diese mit dem Absorptionsgefäß verbindenden Leitungen und Hähne. In unserer, aus Abb. 1 ersichtlichen Vorrichtung wird die Kondensation der Lösungsmitteldämpfe im Ablesemanometer dadurch vermieden, daß das letztere vom eigentlichen Meßraum durch ein verhältnismäßig kleines Nullmanometer abgetrennt wird, das an das Absorptionsgefäß angeschmolzen ist und mit diesem zusammen leicht temperiert werden kann. Auf der anderen Seite, gegen die Gasbürette zu wird der Weg der Dämpfe durch eine Kapillare gedrosselt, durch welche sie nur mittels Diffusion zum ungetemperten Hahn 3 gelangen können. Durch den Gaseinlaß werden die mit der Zeit doch in die Kapillare hineindiffundierten Dämpfe wieder in den Meßraum zurückgespült, so daß während der nötigen Meßzeiten eine störende Kondensation in keinem Fall zu beobachten war.

Das mit dem Nullmanometer versehene Absorptionsgefäß wird an die übrigen Teile der Apparatur mit Vakuumschlauchstücken angeschlossen. Das Nullmanometer selbst muß aus einem Glasrohr von bekanntem innerem Durchmesser gefertigt werden, damit sein Volumen pro Längeneinheit bekannt sei. Auch das Volumen des fertig geblasenen Absorptionsgefäßes muß bestimmt werden, am einfachsten mittels Gasvolum- und Druckmessung, wobei das Nullmanometer schon mit Quecksilber gefüllt sein muß (bis zu irgendeinem abzulesenden Niveau). Der Meßraum des von uns verwendeten Gefäßes betrug etwa 50 ml. Das Rühren der Flüssigkeit erfolgte mittels eines magnetischen Rührers.

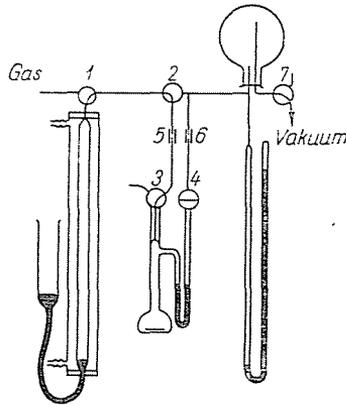


Abb. 1

Der Gang einer Messung mit der Vorrichtung geschieht wie folgt :

1. In das Nullmanometer des vorher sorgfältig gereinigten Absorptionsgefäßes (Hähne ungefettet) wird durch Hahn 4 eine entsprechende Menge Quecksilber eingefüllt, Hahn 4 gefettet und das Gewicht des Gefäßes bestimmt.

2. Nach vorsichtigem Ansaugen wird durch Hahn 3 die zur Messung ungefähr benötigte Menge Lösungsmittel in das Gefäß eingeführt (je nach der zu erwartenden Löslichkeit 4—12 g).

3. Die Gewichtszunahme des Gefäßes (die Menge des eingeführten Lösungsmittels) wird genau bestimmt.

4. Nun wird auch Hahn 3 gefettet, sodann das Gewicht wieder bestimmt.

5. Das Gefäß wird mittels der Vakuumschlauchstücke 5 und 6 an die Apparatur angeschlossen.

6. Bei der gewünschten erhöhten Meßtemperatur (Wasser- oder Glycerinbad) wird die Apparatur durch vorsichtiges abwechselndes Saugen durch die Hähne 2, 3 und 4 entlüftet, sodann durch stärkeres Saugen über die Hähne 3 und 2 auch die im Lösungsmittel gelösten Gase entfernt.

7. Das Saugen wird von Zeit zu Zeit unterbrochen und bei geschlossenem Hahn 3 der Druck in dem Gefäß bestimmt: wenn kein Fremdgas mehr vorhanden ist, dann ist dieser Druck der Dampfdruck des Lösungsmittels. Das Saugen muß solange fortgesetzt werden, bis zumindest zwei aufeinanderfolgende Meßergebnisse identisch ausfallen. Zur Druckmessung wird durch Hahn 7 angesaugt oder Gas eingelassen und damit das Nullmanometer in die Nullstellung gebracht, sodann der zu dieser Einstellung nötige Druck am geschlossenen Manometer abgelesen.

8. Nach dem Entgasen wird das Absorptionsgefäß zurückgewogen, um die durch Verdampfen entwichene Menge des Lösungsmittels zu bestimmen, die von der ursprünglich eingeführten Menge in Abzug gebracht werden muß.

9. Zur eigentlichen Messung wird das Absorptionsgefäß an die Apparatur wieder angeschlossen, sodann das Temperierbad auf eine, gegenüber der gewünschten etwas niedrigere Temperatur eingestellt, sodann durch die Hähne 1, 2 und 3 eine gemessene Menge Gas aus der Bürette eingelassen und Konstantwerden des Druckes abgewartet.

10. Das Bad wird auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht, wodurch das Gleichgewicht von der Desorptionsseite her erreicht wird, was erfahrungsgemäß vorteilhafter ist. Aus dem sich diesmal einstellenden Gesamtdruck wird die absorbierte Menge berechnet.

11. Durch Wiederholung der unter 9 und 10 beschriebenen Vorgänge, nach Einlassen von neueren Gasmengen, können weitere Isothermenpunkte bei steigenden Partialdrucken bestimmt werden.

Zur Ausführung der Berechnung muß die Dichte des Lösungsmittels natürlich bekannt sein, um das Volumen der eingeführten Menge (im Fall eines nennenswerten Dampfdruckes um die im Dampfraum befindliche Menge korrigiert) zu bestimmen, das aus dem gesamten Innenraum des Gefäßes in Abzug gebracht werden muß, um das Gasvolumen zu bekommen. Die nötigen Dichtebestimmungen wurden mit Pyknometern von 2 ml Rauminhalt durchgeführt.

Es soll bemerkt werden, daß eigentlich prinzipiell nicht richtig ist, auch im Absorptionsgleichgewicht mit dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels zu rechnen, da einerseits die Auflösung des Gases eine Dampfdruckerniedrigung hervorruft (solange die Lösung genügend verdünnt ist, ist nach dem RAOULTSchen Gesetz diese Erniedrigung proportional dem Molenbruch des gelösten Gases), andererseits der höhere Gesamtdruck die Flüchtigkeit des Lösungsmittels erhöht. Da sich jedoch diese beiden entgegengesetzten Wirkungen mehr oder weniger kompensieren, können die entsprechenden Korrekturen für praktische Zwecke vernachlässigt werden, zumindest auf dem Gebiet kleiner Drucke und nicht allzu großer Löslichkeiten. Im Prinzip müßte auch berücksichtigt werden, daß die Gasphase kein streng ideales Gas ist. Im Fall größerer Löslichkeiten kann es schließlich auch dazu kommen, daß das Lösungsmittel

nicht mehr dem *RAOULTS*chen Gesetz folgt. In diesem Fall können alle Korrekturen nur dann berechnet werden, wenn man die oben beschriebene Messung bei demselben Gesamtdruck mit zwei verschiedenen Lösungsmittelmengen durchführt. Der Gang der genauen Berechnung ist im Anhang angegeben.

Zur Technik der Messungen soll noch bemerkt werden, daß man mit einer einzigen Gasportion je einen Punkt von mehreren Isothermen bestimmen kann, wenn das Temperierbad hintereinander auf verschiedene Temperaturen eingestellt wird (zur Erreichung besserer Gleichgewichtseinstellung zweckmäßig in steigender Reihenfolge). Im Fall, daß die Isothermen linear sind (*HENRY*-Gebiet), genügt eigentlich eine einzige solche Meßreihe, um den Absorptions-

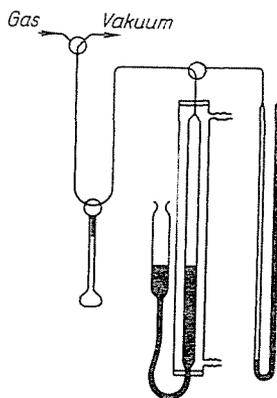


Abb. 2

koeffizienten und seine Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks des Lösungsmittels muß dann aber vorher bekannt sein.

b) *Unter Raumtemperatur* kann das zwischengeschaltete Nullmanometer entfallen (Abb. 2), da man mit der Kondensation des Lösungsmittels in den ungetemperten Teilen der Apparatur nicht zu rechnen hat. In Kenntnis der eingeführten Gas- und Lösungsmittelmenge sowie des Dampfdrucks des letzteren, kann die gelöste Gasmenge ebenso berechnet werden, wie vorher beschrieben, wenn vorangehend der Leerraum der Apparatur bestimmt worden ist (den Innenraum des Ablesemanometers mit inbegriffen). Diese Vorrichtung unterscheidet sich kaum von den allgemein üblichen, es erscheint höchstens erwähnenswert, daß durch die Ausgestaltung des eigentlichen Absorptionsgefäßes gewährleistet werden konnte, daß sein Volumen und damit die im Gasraum befindliche Menge des Lösungsmittels möglichst gering waren. Einstellung des Gleichgewichtes konnte in diesem Fall durch unmittelbares Schütteln beschleunigt werden.

Messung von Mischabsorption

Die Hauptschwierigkeiten bei der Messung der Mischabsorption sind die folgenden :

1. Mißt man in einer statischen Apparatur, so können Zusammensetzung und Druck der Gasphase im Gleichgewicht nicht auf einen gewünschten Wert eingestellt werden, und die Löslichkeit eines Gasgemisches von vorgegebener Zusammensetzung nur durch sukzessives Probieren bestimmt werden. Das bedeutet keinen nennenswerten Nachteil, wenn man eine vollständige Mischisotherme aufnehmen will, die Einhaltung eines gleichbleibenden Gesamtdruckes stößt jedoch auch in diesem Fall auf Schwierigkeiten, die durchaus nicht geringzuschätzen sind.

2. Die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase muß bei der statischen Meßmethode mittels Gasanalyse festgestellt werden, was, abgesehen von der damit verbundenen Ungenauigkeit und Unbequemlichkeit, infolge der Gegenwart von Lösungsmitteldampf mehr oder weniger umständlich wird.

3. Der Lösungsmitteldampf kann mittels Auskondensieren nicht entfernt werden, da sich die Gase in dem flüssigen Kondensat zum Teil auflösen, wodurch die Bestimmung verfälscht werden kann.

Mit Ausnahme der Gegenwart von Lösungsmitteldampf begegnet die statische Messung von Mischadsorption denselben Schwierigkeiten. Für den Fall der Adsorption haben wir schon früher eine chromatographische Methode angegeben [1, 2] und mit Erfolg verwendet. Dieselbe Methode, entsprechend adaptiert, konnte nun auch mit guten Ergebnissen auf die Messung von Adsorption und Mischabsorption angewandt werden. Das war von vornherein zu erwarten, da ja in letzter Zeit die Verteilungschromatographie recht erfolgreich zu gasanalytischen Zwecken verwandt wird, und dieses Verfahren eigentlich als eine, sich an einer mit einem zweckentsprechenden Lösungsmittel benetzten Füllung abspielende Mischabsorption angesprochen werden kann.

Es erwies sich, daß die bei der Mischadsorption angewandten Prinzipien und Meßmethoden mit geringfügigen (weiter unten zu erörternden) Abänderungen auch im Fall der Mischabsorption angewandt werden können. Diese prinzipiellen Grundlagen sollen im Folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Wird eine mit einem Adsorbens oder mit einem, auf eine indifferente Füllung aufgetragenen Lösungsmittel gefüllte Säule mit einem indifferenten Gas durchgespült, sodann ein Gasstrom durchgelassen, der x Volumbruchteile einer Komponente enthält, die an der Füllung (durch Ad- oder Absorption) gebunden wird, so zeigt die Erfahrung, daß die Volumgeschwindigkeit des austretenden Gasstromes geringer ist als die des eintretenden, solange in der Säule makroskopischer Stoffaustausch stattfindet. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Stoffmenge, die dem Unterschied der beiden Geschwindigkeiten entspricht, gerade diejenige ist, die in der Säule festgehalten wird. Die Gestal-

tung des austretenden Gasvolums (W) in Abhängigkeit von der Zeit (τ) zeigt die prinzipielle Abb. 3. Um diese zu verstehen, müssen wir den Leerraum berücksichtigen und den Umstand, daß letzterer eigentlich aus zwei Teilen besteht, einerseits aus dem Anteil, der den Zwischenräumen und Poren der Füllung entspricht, andererseits aus dem Raum, der sich vom Einlaßhahn bis zum Beginn der Füllung erstreckt. Im letzteren Raumteil erfolgt natürlich kein Stoffaustausch, woraus folgt, daß wenn der die festzuhaltende Komponente enthaltende Gasstrom im Zeitpunkt $\tau = 0$ angedreht wird, die Geschwindigkeiten des Ein- und Ausströmens einander solange gleich bleiben, bis der Gasstrom die Füllung erreicht. Dem letzteren Zeitpunkt entspricht t_h^0 auf der Abbildung. Von da ab erfolgt Stoffaustausch in der Säule, die Geschwindigkeit des Austritts wird verringert. Die Raumgeschwindigkeit des austretenden Gasstroms entspricht zum Teil der Geschwindigkeit, mit der das indifferente

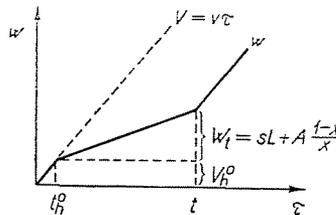


Abb. 3

Trägergas noch weiterhin eingeführt wird, wozu sich jedoch auch noch die Menge von indifferentem Gas gesellt, das durch die in der Säule voranschreitende Front aus dem Leerraum der Füllung verdrängt wird. Formelmäßig:

$$w = v(1 - x) + xsc,$$

wo w die Volumengeschwindigkeit des Austritts, v die des Eintritts, c die Linear-
geschwindigkeit des Fortschreitens der Front, s den auf die Längeneinheit der
Säule entfallenden Leerraum bedeutet.

Nach dem Durchbruch der Front (Zeitpunkt t) wird die Geschwindigkeit von Ein- und Austritt wieder gleich. Wird demnach auch das eingeführte Gasvolumen als Funktion der Zeit aufgezeichnet ($V = v\tau$), so wird nach dem Durchbruch das Diagramm von W wieder eine zu V parallele Gerade sein, und die Volumendifferenz, um die diese beiden Geraden gegeneinander verschoben sind, ist gerade das in der Säule festgehaltene Gasvolum A (bei den Werten von Temperatur und Druck, bei denen die Ein- und Austrittsgeschwindigkeit gemessen wurde).

Die Vorteile der Methode sind offensichtlich. Einerseits erübrigt sich die Kenntnis des Leerraums, der übrigens — nebenbei bemerkt — aus dem

Volum—Zeit-Diagramm ohne Schwierigkeiten ebenfalls zu erhalten ist. Andererseits bedeutet es keine Störung für die Messung, wenn die Front unsymmetrisch oder (bis zu einer gewissen Grenze) unscharf ist, da man nur darauf zu achten hat, daß beim Austrittsdiagramm der lineare Endabschnitt tatsächlich erreicht wird, d. h. die Austrittsgeschwindigkeit der des Eintritts gleich wird.

Die Verhältnisse werden etwas verwickelter, wenn zwei Komponenten festgehalten werden, und — im Gegensatz zu dem obigen einfachen Fall — lassen sie sich auch nicht ohne weiteres quantitativ überblicken. Wir betrachten eine Säule von der Länge L , die klein genug ist, daß der Druckabfall bei den angewandten Strömungsgeschwindigkeiten vernachlässigbar sei (das ist bei derartigen Messungen eine wesentliche Bedingung), jedoch groß genug, daß sich die Fronten gut ausbilden können. Der Einfachheit halber nehmen wir

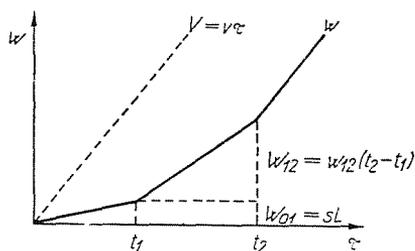


Abb. 4

ferner an, daß vor der Säulenfüllung kein Leerraum vorhanden ist, was eigentlich nur bedeutet, daß wir den Anfangspunkt des Gasvolum—Zeit-Diagramms entsprechend verlegen. Es bleibt also nur der Leerraum sL der Säule selbst zu berücksichtigen. Das der Säule zugeführte Gasgemisch soll lediglich die zwei festzuhaltenden Komponenten enthalten, ohne Beimischung von indifferentem Gas (mit dem jedoch die Säule vorher als gefüllt gedacht ist). Mit 2 soll diejenige Komponente beziffert werden, von der in reinem Zustand die größere Menge gebunden wird. Das Chromatogramm wird zwei Stufen aufweisen: im Zeitpunkt t_1 erscheint die Front von Komponente 1, im Zeitpunkt t_2 die zweite Front, bei der die Gaszusammensetzung dieselbe ist wie die eingeführte. Das bis zum Zeitpunkt t_1 aus der Säule tretende Gas ist das aus dem Leerraum sL verdrängte indifferente Gas, so daß dieses Austrittsvolumen (W_{01} auf Abb. 4) unmittelbar den Leerraum ergibt. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Bruchteil t_1/t_2 der Säule mit dem eingeführten Gemisch ins Gleichgewicht gekommen (die Volumbrüche der Komponenten sind darin x_1 und x_2 , wobei selbstverständlich $x_2 = 1 - x_1$ ist), während der vordere Bruchteil $1 - (t_1/t_2)$ mit der reinen Komponente 1 das Gleichgewicht hält.

Die Stoffbilanzen für den Zeitpunkt t_1 lauten wie folgt :

$$\text{Komponente 1: } vt_1 x_1 = (A_{1x} + sL x_1) \frac{t_1}{t_2} + (A_1 + sL) \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)$$

$$\text{Komponente 2: } vt_1 x_2 = (A_{2x} + sL x_2) \frac{t_1}{t_2}$$

$$\text{Gesamtbilanz : } vt_1 = (A + sL) \frac{t_1}{t_2} + (A_1 + sL) \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right),$$

wo A_{1x} die aus Komponente 1 gebundene Menge im Gleichgewicht mit der eingeführten Mischung,

A_{2x} die aus Komponente 2 gebundene Menge im Gleichgewicht mit der eingeführten Mischung,

A_1 die aus Komponente 1 gebundene Menge im Gleichgewicht mit der reinen Komponente 1,

$A = A_{1x} + A_{2x}$ die insgesamt gebundene Gasmenge im Gleichgewicht mit der eingeführten Mischung bedeutet.

Im Zeitpunkt t_2 hat sich die ganze Säule mit dem eingeführten Gemisch ins Gleichgewicht gesetzt. Im Zeitintervall $t_2 - t_1$ entweicht aus der Säule die reine Komponente 1 (Abb. 4), das entsprechende Volum ist :

$$W_{12} = w_{12}(t_2 - t_1),$$

wo w_{12} die Austrittsgeschwindigkeit während dieser Zeit bedeutet. Für den Zeitpunkt t_2 lauten die Stoffbilanzen :

$$\text{Komponente 1: } vt_2 x_1 = (A_{1x} + sL x_1) + w_{12}(t_2 - t_1)$$

$$\text{Komponente 2: } vt_2 x_2 = A_{2x} + sL x_2$$

$$\text{Gesamtbilanz: } vt_2 = (A + sL) + w_{12}(t_2 - t_1).$$

Es sei bemerkt, daß zur Bestimmung der insgesamt gebundenen Menge A die Kenntnis der Durchbruchzeiten t_1 und t_2 auch in diesem Fall nicht benötigt wird, da sie aus dem Unterschied der Ein- und Austrittsvolumina nach dem Durchbruch ebenso berechnet werden können wie im Fall nur einer festgehaltenen Komponente. Für die Bestimmung der insgesamt gebundenen Gasmenge bedeutet es daher keinerlei Schwierigkeit, daß die experimentelle Volum—Zeit-Kurve bei den Zeitpunkten t_1 und t_2 keine scharfe Richtungsänderung, sondern eine längere Durchbiegung aufweist. Dieser Sachverhalt muß jedoch weiter diskutiert werden mit Hinblick auf die Berechnung der Einzelmengen

A_{1x} und A_{2x} , aus denen sich A zusammensetzt. Wir wollen, wie schon oben bemerkt, voraussetzen, daß die Säule lang genug ist, damit die Fronten an keinem Ende »herabhängen«, was daran zu erkennen ist, daß die Austrittskurve einmal vor t_1 , dann aber auch zwischen t_1 und t_2 wenigstens ein lineares Stück aufweist. In den Zeitintervallen, die diesen Stücken entsprechen, schreiten die Frontzentren (definiert durch die Bedingung, daß hinter der Zentrumskordinate von der im Gleichgewicht gebundenen Menge ebensoviel fehlt, wie weiter vorn schon gebunden ist) mit gleichmäßiger Geschwindigkeit vorwärts. Für Zeitpunkte innerhalb dieser Intervalle können die Bilanzgleichungen genau wie oben angeschrieben werden, nur sind die Zeit- und Ortskoordinaten der Frontzentren einzusetzen. Die ausgetretenen Gasmengen müssen dieselben sein für den wirklichen wie für den idealisierten Fall. Die linearen Stücke des

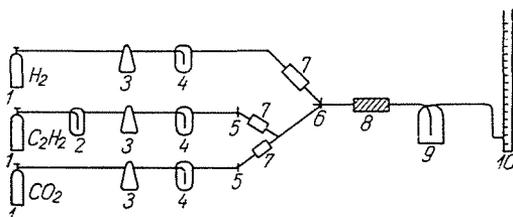


Abb. 5

experimentellen Volum—Zeit-Diagramms müssen daher mit den entsprechenden Abschnitten des idealisierten Diagramms koinzidieren. Extrapoliert man also die linearen Abschnitte bis zu ihren Schnittpunkten, so kann man die Zeitpunkte t_1 und t_2 , und damit das zur Berechnung unerläßliche Volumen W_{12} auch dann bestimmen, wenn das Diagramm keine scharfen Knickpunkte aufweist. Sollte das experimentelle Diagramm sehr verwaschen sein, so können aus den Meßdaten die Kurven der ersten und zweiten Differenzenquotienten konstruiert werden. Die Kurve des zweiten Differenzenquotienten muß bei den Zeitpunkten t_1 und t_2 Maxima aufweisen, aus deren Lage diese Zeitpunkte bestimmt werden können.

Eine schematische Darstellung der zu derartigen Messungen dienenden Apparatur ist auf Abb. 5 zu sehen: 1. Gasbehälter; 2. Waschflasche mit Wasser (nur für Azetylen); 3. Strömungsregler; 4. Ausfrierfallen (mit Trockeneis gekühlt, für CO_2 jedoch mit Salzmischung, Temperatur -20°); 5. Abzweigungsmöglichkeit, um die Strömungsgeschwindigkeiten messen zu können; 6. Vierweghahn zum Vertauschen der Ströme des indifferenten Gases und der zu absorbierenden Gase; 7. Gefäße zur Sättigung der Gasströme mit dem Dampf des Lösungsmittels; 8. Glasrohr, mit dem Lösungsmittel benetztes Silicagel enthaltend; 9. Rohr mit ausgeheiztem Chlorcalcium zum Binden der Lösungsmitteldämpfe; 10. Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung des

austretenden Gasvolums mit Seifenmembran. Teile 7 und 8 der Apparatur sind auf die gewünschte Meßtemperatur temperiert, der Seifenmembran-Messer wird ebenfalls auf konstanter Temperatur gehalten. Die gebrauchten Strömungsregler sind die von PHILLIPS angegebenen [3], der Seifenmembran-Messer wurde von GUÉRIN beschrieben [4]. Die Vorbereitung des Absorptionsrohres geschieht folgendermaßen: weitporiges Silicagel in Körnern von 0,7—1,0 mm Durchmesser wird nach etwa dreistündigem Trocknen bei 180° C in ein Rohr von 12 cm Länge und 0,7 cm lichter Weite eingefüllt, das Rohr gewogen, dann mit dem Lösungsmittel durchgespült. Hat das Lösungsmittel nur einen geringen

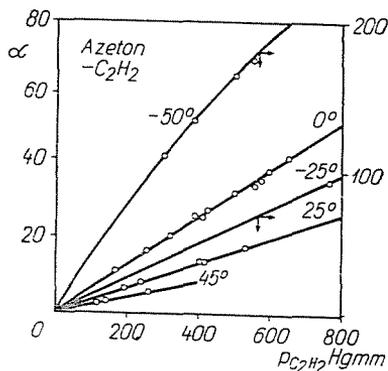


Abb. 6

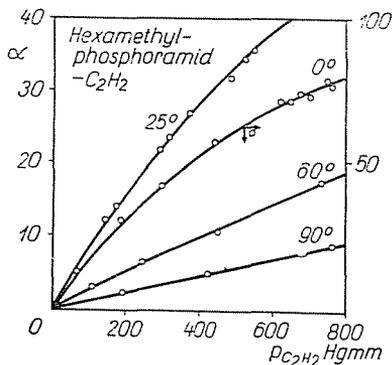


Abb. 7

Dampfdruck, so wird das Rohr in senkrechter Stellung einfach bis zum Aufhören des Austropfens stehengelassen, im Fall eines größeren Dampfdrucks saugt man mit der Pumpe an, ebenfalls bis zum Aufhören des Austropfens. Das Rohr wird wieder gewogen, der Gewichtszuwachs ergibt die auf den Träger gebrachte Flüssigkeitsmenge. Das Rohr wird nunmehr an die Apparatur angeschlossen und mit Wasserstoff durchspült (ist der Dampfdruck des Lösungsmittels merklich, so muß der Wasserstoff vorher mit Dampf bei der Meßtemperatur gesättigt werden). Unterdessen wird die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂ und C₂H₂ gemessen, sodann ihr Gemisch mit Hilfe des Vierweghahns 6 in das Rohr 8 geleitet. Im Augenblick des Umschaltens wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt und der Stand des Seifenmembran-Messers abgelesen. Das ausgetretene Gasvolum wird mit der nötigen Häufigkeit von Zeit zu Zeit solange abgelesen, bis die Geschwindigkeit des Ausströmens die des Eintritts erreicht. Hiernach wird wieder auf reinen Wasserstoff zurückgeschaltet, dessen Strom die gelösten Gase herauspült, desorbiert. Inzwischen kann auf der anderen Zuleitung das der zunächst gewünschten Zusammensetzung entsprechende Geschwindigkeitsverhältnis von CO₂ und C₂H₂ eingestellt werden. Nach beendeter Desorption (kenntlich am Konstantwerden der Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms) wird das Rohr aus dem Temperierbad herausgenommen und

gewogen, um eine etwaige Mengenänderung des Lösungsmittels zu konstatieren. Der aufgenommene Zusammenhang zwischen Austrittsvolumen und Zeit wird in einem Diagramm dargestellt und daraus werden nach den schon erörterten Zusammenhängen die gebundenen Mengen bestimmt.

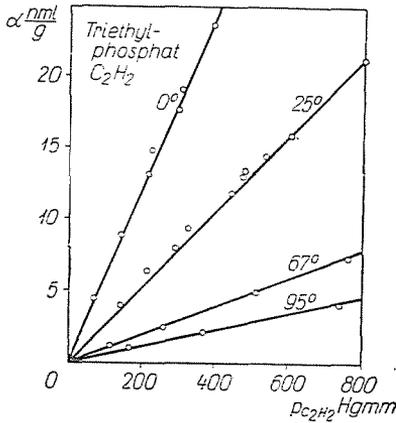


Abb. 8

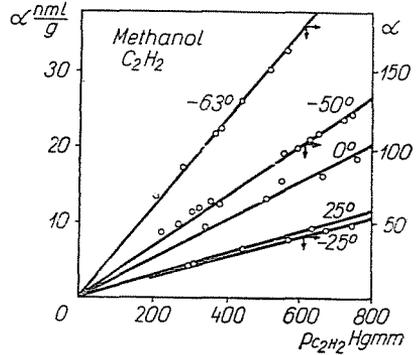


Abb. 9

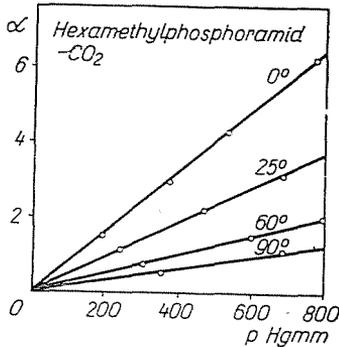


Abb. 10

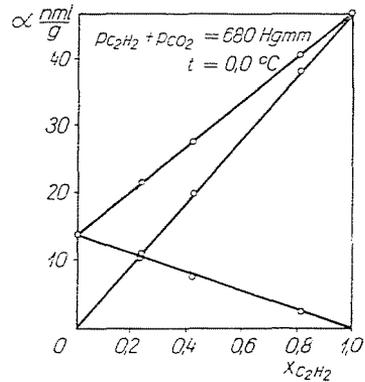


Abb. 11

Die einfache Methodik der Adsorptionsmessungen kann natürlich ohne weiteres auch hier angewandt werden, falls der Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Meßtemperatur gering bleibt. Wird jedoch dieser Dampfdruck merklich, so müssen die Dämpfe auf eine geeignete Weise entfernt werden, bevor der Gastrom in den Seifenmembran-Messer eintritt. Unter geeigneter Weise ist zu verstehen, daß das ausgeschiedene Lösungsmittel keine Gelegenheit hat, Gase wieder aufzulösen. Das kann auf zweierlei Weise erreicht werden: entweder indem der Dampf nicht zu Flüssigkeit kondensiert, sondern im festen Zustand ausgefroren wird; oder, wenn dieser Weg nicht gangbar ist, indem

die Kondensation in eine konzentrierte Salzlösung hinein erfolgt, in der die Löslichkeit der Gase vernachlässigbar klein ist. Als ein Extremfall dieser zweiten Möglichkeit ist zu betrachten, wenn man (wie oben angedeutet) vor den Seifenmembran-Messer ein beispielsweise mit ausgeglühtem Chlorcalcium gefülltes Rohr schaltet, in dem das Lösungsmittel (z. B. Methylalkohol, Azeton) gebunden wird. Die Entfernung des Lösungsmitteldampfes ist unerlässlich, weil er einerseits die Stabilität der Seifenlösungsmembran schädlich herabsetzen würde, andererseits seine in der austretenden Gasmischung verbleibende Menge infolge unkontrollierbarer Auflösung in der Seifenlösung des Messers unbestimmt wäre.

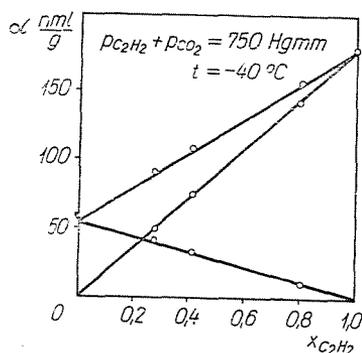


Abb. 12

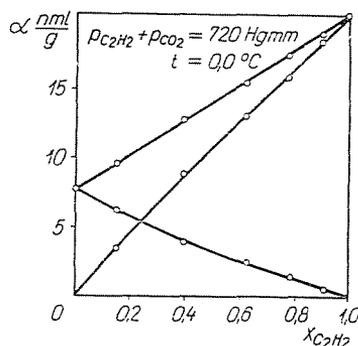


Abb. 13

Es mag fraglich erscheinen, ob das durch Calciumchlorid gebundene Lösungsmittel vielleicht doch noch Gase auflöst. Wir führten diesbezügliche orientierende Versuche aus. Etwa 6 g ausgeglühtes Calciumchlorid wurde mit 3,5 g Methanol benetzt und das Chromatogramm von Azethylen auf dieser Füllung aufgenommen. Weder bei Zimmertemperatur noch bei 0° C ließ das Chromatogramm auch nur Spuren von Absorption erkennen. Fernerhin stellten wir uns die Frage, ob sich das auf einem Träger verteilte Lösungsmittel ebenso verhält wie die zusammenhängende Flüssigkeit. Diesbezüglich sei mitgeteilt, daß wir z. B. die Löslichkeit von Azethylen in Methanol bei 0° C sowohl dynamisch als auch statisch bestimmten. Für den Absorptionskoeffizienten erhielten wir dynamisch $a_{720} = 22,3$ ml NTP/g, der entsprechende statische Wert war 22,5; die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.

Einige Ergebnisse der Messungen von Einzellöslichkeiten sind in Abb. 6—10 dargestellt, aus denen zu ersehen ist, daß die Isothermen bei höheren Temperaturen, im Gebiet der geringeren Löslichkeiten linear sind, bei tieferer Temperatur und größerer Löslichkeit jedoch in einzelnen Lösungsmitteln (C_2H_2 in Azeton und Hexamethylphosphoramid) eine Durchbiegung nach unten aufweisen. Die Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß das Azethylen mit den fraglichen Lösungsmitteln Mischungen bildet, die negative

Abweichungen vom idealen Verhalten aufzeigen; bei derartigen Systemen ergibt der Molenbruch gegen den Druck aufgetragen (in den meisten Fällen ist der Gesamtdruck kaum verschieden vom Partialdruck des Azethylens) eine von der Druckachse aus gesehen konkave Kurve. Die hier verwandte Darstellung in ml NTP/g entspricht im wesentlichen einem Molalität—Druck-Diagramm, gleiche Molalität entspricht jedoch einem um so größeren Molenbruch, je größer das Molgewicht des Lösungsmittels ist. Dementsprechend erscheint die Durchbiegung der C_2H_2 -Isotherme am größten in dem besten Lösungsmittel (unter den hier dargestellten), nämlich im Hexamethylphosphoramid, das auch ein hohes Molgewicht besitzt. Im Azeton ist die Durch-

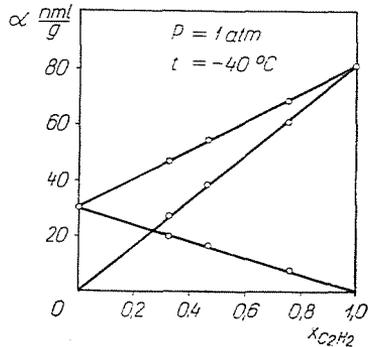


Abb. 14

biegung der C_2H_2 -Isotherme bei -50° recht geringfügig, so daß sie in den Mischisothermen bei -40° (Abb. 12) gar nicht mehr zum Vorschein kommt.

Die in Azeton und Methanol dynamisch gemessenen Isothermen der Mischabsorption (Abb. 11—14) zeigen, daß sich einerseits für die Löslichkeiten der reinen Gase dieselben Werte ergaben wie nach den statischen Messungen, und daß andererseits Azethylen und Kohlendioxyd ihre Löslichkeiten gegenseitig in wahrnehmbarem Maße nicht beeinflussen, nicht einmal bei verhältnismäßig hohen Molenbrüchen (0,2—0,3).

Probleme des Stoffüberganges bei der Messung der Mischabsorption

Während unsere Messungen der Mischabsorption mit Azeton und Methanol glatt vonstatten gingen und zu dem erwarteten Ergebnis führten, erhielten wir im Fall von Hexamethylphosphortriamid (HFT) und Triäthylphosphat (TEF) sowohl für Azethylen wie für Kohlendioxyd im reinen Zustand als auch für die Mischabsorption geringere Löslichkeitswerte als mit der statischen Methode. Die Diagramme Austrittsvolum—Zeit wiesen in diesen Fällen auf einen

lang hingezogenen Durchbruch hin (Abb. 15 und 16),* woraus zu schließen ist, daß sich das Gleichgewicht viel langsamer einstellt. Wir glauben das damit erklären zu können, daß sowohl Viskosität als auch Oberflächenspannung bei diesen Lösungsmitteln wesentlich größer sind als bei Azeton oder Methanol (Tab. I). Infolgedessen ist die Dicke des auf dem Träger haftenden Flüssigkeitsfilms größer im Fall der Lösungsmittel mit höherer Viskosität, und die Diffusion in diesem Flüssigkeitsfilm erfolgt langsamer.

Tabelle I

Viskositäten und Oberflächenspannungen von einigen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	η (cp)	γ (dyn/cm)
Methanol	0,51 (30°)	21,7 (30°)
Azeton	0,29 (30°)	22,0 (30°)
HFT	2,72 (30°)	33,9 (25°)
TEF	1,52 (27°)	31,9 (25°)

Es lag auf der Hand, die Herstellung dünnerer Filme zu versuchen. Wir ließen die Flüssigkeit bei höherer, etwa 90—100° Temperatur abtropfen, da hier Viskosität sowie Oberflächenspannung wesentlich geringer sind. Dieser Versuch endete mit dem bemerkenswerten Ergebnis, daß der voraussichtlich gebildete dünnere Film auf niedrigere Temperatur gekühlt aufreißt, es bilden sich dickere Flüssigkeitsinseln und zwischendurch entstehen freie, unbedeckte Oberflächenteile auf dem Träger, welche unabhängig von der Adsorption, Gasmengen durch Adsorption zu binden vermögen, falls der Träger an und für sich ein Adsorbens ist. Zu dieser Schlußfolgerung wurden wir durch die Versuchsergebnisse geführt, die in Tab. II zusammengefaßt sind. Aus diesen Zahlenwerten ist zu ersehen, daß wenn das Lösungsmittel auf das Adsorbens Silicagel aufgetragen wurde, die gemessenen scheinbaren Absorptionskoeffizienten von der aufgetragenen Flüssigkeitsmenge abhängen, und zwar bei TEF ebenso wie beim HFT: unter einem gewissen Wert der Flüssigkeitsmenge bekommen wir einen größeren, darüber einen kleineren Wert für den Absorptionskoeffizienten, als wie er sich aus statischen Messungen ergibt. Das kann nicht anders gedeutet werden, als daß im Fall der kleineren Flüssigkeitsmengen (bei höherer Temperatur aufgetragen) freie Silicagel-Oberflächen auftreten, welche die adsorptiv gebundene Gasmenge durch Adsorption vermehren. Dieser Effekt tritt nicht auf, wenn verschiedene Mengen des Lösungsmittels auf Sand auf-

* Zahlenwerte zu Diagramm 15: a) Azetonkurve: Flüssigkeitsmenge 1,71 g; Leerraum 23,6 ml; Eintrittsgeschwindigkeit 23,67 ml/min; Durchbruchzeit 4'34"; $\alpha_{680} = 46,1$ ml NTP/g; b) HFT-Kurve: Flüssigkeitsmenge 2,52 g; Leerraum 23,2 ml; Eintrittsgeschwindigkeit 19,02 ml/min; Durchbruchzeit 6'30"; $\alpha_{760} = 37,2$ ml NTP/g.

Zahlenwerte zu Diagramm 16: a) Azetonkurve: Flüssigkeitsmenge 2,75 g; Gasmischung 42,5% C₂H₂, 57,5% CO₂; $t_1 = 2'17''$, $t_2 = 4'49''$; $\alpha_{C_2H_2} = 19,8$ ml NTP/g; $\alpha_{CO_2} = 7,45$ ml NTP/g; b) HFT-Kurve: Flüssigkeitsmenge 2,09 g; Gasmischung 40,2% C₂H₂, 59,8% CO₂; $t_1 = 1'50''$, $t_2 = 4'58''$; $\alpha_{C_2H_2} = 14,9$ ml NTP/g; $\alpha_{CO_2} = 1,9$ ml NTP/g.

getragen werden, da die freie Oberfläche der Sandkörner keine merklichen Mengen von Gas adsorptiv binden kann. Mit Rücksicht auf den geschilderten Effekt haben wir weiterhin nur mehr Sand als Trägerfüllung verwendet, da alle weiter

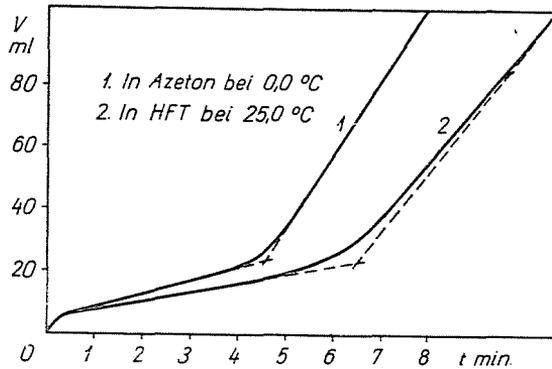


Abb. 15

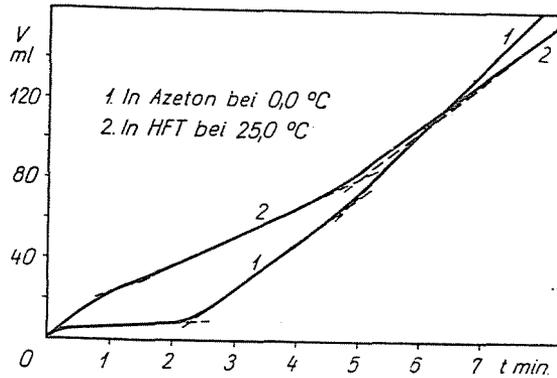


Abb. 16

noch zu untersuchenden Lösungsmittel von hoher Viskosität waren. Sowohl mit Silicagel als auch mit Sandfüllung lieferte im Fall des Azetons und Methanols die dynamische Messung immer dieselben Resultate wie die statische.

Die Erscheinung steht natürlich auch im Zusammenhang mit dem Benetzungsvermögen der Flüssigkeit, und von diesem Gesichtspunkt aus mag es auffallen, daß die polare Flüssigkeit die ebenfalls polare Oberfläche des Silicagels nicht genügend gut benetzt, um einen entsprechend dünnen Film zu bilden. Es scheint also, daß die Erscheinung nicht nur von der Viskosität, sondern auch von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängt. Beim HFT, aber auch bei den übrigen hochsiedenden Lösungsmitteln überschreiten beide stark die für Azeton und Methanol gültigen Werte. Mit steigender Temperatur sinken Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten, es war daher zu erwar-

Tabelle II
Dynamisch erhaltene scheinbare Absorptionskoeffizienten

Träger		Lösungs- mittel (g)	$\alpha_{r,co}$ (ml NTP/g)		Temperatur (°C)
Art	Menge (g)		C ₂ H ₂	CO ₂	
<i>Triäthylphosphat :</i>					
Sand	64	3,5	15,8	—	25
Silicagel.....	21,5	18,3	16,5	3,0	25
„	21,5	14,1	21,3	4,3	25
„	21,5	15,8	16,6	2,9	25
	statisch bestimmt :		19,8	3,45	25
<i>Hexamethylphosphortriamid :</i>					
Sand	18	0,62	37,1	—	25
„	66,4	4,2	37,2	3,0	25
„	66,4	2,78	37,2	3,05	25
Silicagel.....	21,5	13,2	47,1	4,6	25
„	21,5	16,4	37,0	3,2	25
	statisch bestimmt :		43,7	3,6	25
Sand	66,4	2,78	15,1	—	60
	statisch bestimmt :		18,2	—	60
Sand	66,4	2,46	8,75	—	90
	statisch bestimmt :		8,8	—	90

ten, daß bei höheren Temperaturen die Ergebnisse der dynamischen und statischen Messungen sich einander nähern oder sogar gleich werden. Das konnte tatsächlich festgestellt werden, wie man aus Tab. III sowie aus den beiden letzten Zahlen in Tab. II ersehen kann.

Die dynamischen Absorptionsmessungen geben also auch einen zumindest qualitativen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Geschwindigkeit der Auflösung. Betrachten wir z. B. Abb. 15, so erkennen wir, daß das Chromatogramm mit Azeton viel schärfer ist als mit HFT. Beim Azeton hört der Stoffübergang schon nach etwa einer halben Minute nach dem Durchbruchzeitpunkt auf,

Tabelle III
Löslichkeit von Azethylen in hochsiedenden Lösungsmitteln

Lösungsmittel	25° C			60° C		
	η (cp)	$\alpha_{r,co}$ (ml NTP/g)		η (cp)	$\alpha_{r,co}$ (ml NTP/g)	
		stat.	dyn.		stat.	dyn.
Hexamethylphosphor- amid	2,72 (30°)	45,3	37,2	1,34	18,2	17,7
Tetramethylcarbamid....	1,67	28,3	25,0	0,74	10,8	10,7
Triäthylphosphat	1,52 (27°)	20,5	16,6	0,76	8,7	8,6

beim HFT erfolgt Austausch, wenn auch nur in sehr geringem Maß, auch nach vier Minuten (mit einer durch die im Flüssigkeitsfilm erfolgenden Diffusion bedingten Geschwindigkeit). Ähnlich ist die Lage auch bei der Mischabsorption. Dieser sehr langsame Stoffübergang kann mit unserer Meßmethode nicht mehr erfaßt werden, da er auf die ganze Säulenlänge verteilt, nicht mehr als einige Zehntel ml pro Minute beträgt. Etwa 20% der Gleichgewichtsmenge wird also nur sehr langsam aufgelöst, auch dann, wenn der Lösungsmittelfilm bei der gegebenen Temperatur möglichst dünn ist.

In Kenntnis der Korngröße, der Dichte und des Gesamtgewichts der Sandfüllung konnten wir in grober Näherung die Dicke der bei 25° C erreichbar

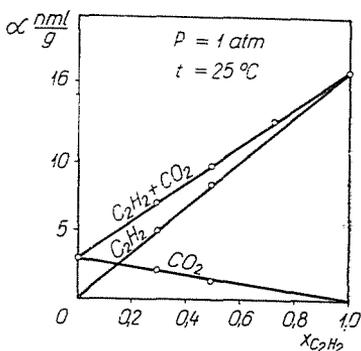


Abb. 17

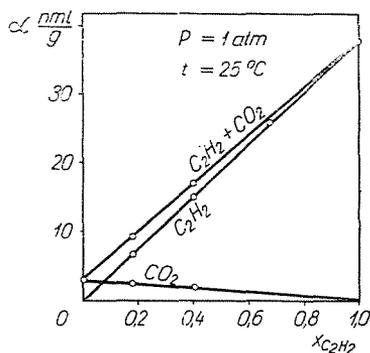


Abb. 18

dünnsten Flüssigkeitsschicht berechnen. Für HFT ergab sich dieser Wert zu etwa 25 μ , für Methanol zu 16 μ .

Ungeachtet der geschilderten Erscheinungen haben wir Messungen der Mischabsorption in den Lösungsmitteln von höherer Viskosität durchgeführt. Die Ergebnisse entsprechen in diesen Fällen wohl nicht dem Gleichgewicht, liefern jedoch Daten, die für praktische Zwecke der Industrie verwertet werden können. Es ist auffallend, daß z. B. in HFT das auf diese Weise aufgenommene Diagramm der Mischlöslichkeit linear erscheint, obwohl die Einzelabsorption von C_2H_2 eine gebogene Isotherme ergibt. Die Erklärung ist vermutlich darin zu suchen, daß da das Gleichgewicht nicht erreicht wird, nur der praktisch noch lineare Abschnitt der Isotherme zur Geltung gelangt (Abb. 17—18).

Aus der Gesamtheit unserer Versuche kann gefolgert werden, daß die beschriebene dynamische Methode vorzüglich zur Messung der Mischabsorption in Flüssigkeiten von geringer Viskosität geeignet ist. Der Grenzwert der Viskosität, über den hinaus schon die Geschwindigkeit des Stoffübergangs maßgebend wird, liegt bei etwa 1 cp.*

* Die in Methanol bei -40°C dynamisch gemessenen Werte (Abb. 14) entsprechen nicht mehr dem Gleichgewicht, die Viskosität von Methanol beträgt bei dieser Temperatur 1,78 cp.

In den Abb. 19 und 20 sind für acht verschiedene Lösungsmittel die gemessenen Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur übersichtlich

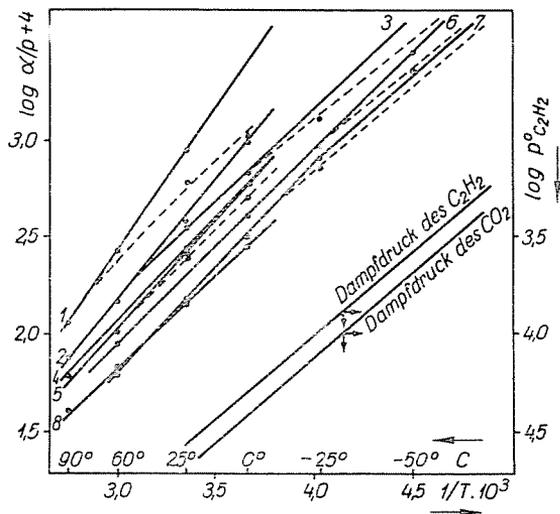


Abb. 19

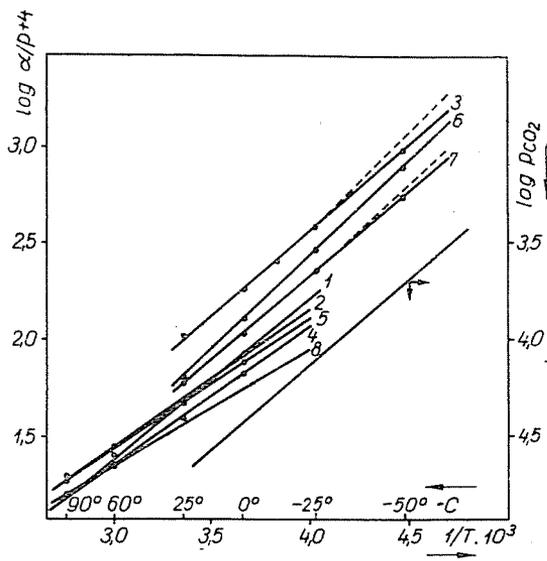


Abb. 20

dargestellt. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die linearen Abschnitte der Isothermen, die gestrichelten entsprechen im Fall gekrümmter Isothermen den zum Druck 760 Torr gehörenden Punkten. In Tab. IV sind die Absorptions-

wärmen zusammengestellt, berechnet aus den im Gebiet der kleinen Drucke gültigen HENRY-Koeffizienten. Die Übereinstimmung mit den kalorimetrisch gemessenen Werten ist sehr gut.

Tabelle IV

Aus den HENRY-Koeffizienten berechnete molare Absorptionswärmen

Lösungsmittel	$-\Delta H_{C_2H_2}$ (cal)	$-\Delta H_{CO_2}$ (cal)
1. Hexamethylphosphoramid ...	6570	3830
2. Tetramethylcarbamid	5540	3255
3. Azeton	4250	3990
4. Triäthylphosphat	4790	3295
5. Dimethylacetamid	4960	3125
6. Äthylacetat	4280	4390
7. Methanol	4830	3940
8. Butyrolakton	4250	3240

Anhang

Exakte Berechnungsweise der Löslichkeit aus den Meßdaten

Bezeichnungen :

- P = Gesamtdruck der Gasphase im Gleichgewicht ($P = p + p'$)
 p = Partialdruck des Lösungsmittels im Gleichgewicht
 p' = Partialdruck des Gases im Gleichgewicht
 p° = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels
 f = Fugazität des Lösungsmittels (Zustand durch entsprechende Indizes angedeutet, oberer Index $^\circ$ bezieht sich immer auf den reinen Zustand)
 v = Volumen des Gasraums des Absorptionsgefäßes (bekannt aus der Messung des Dampfdrucks des reinen Lösungsmittels in der Apparatur: es wird vorausgesetzt, daß die Änderung von v infolge der Absorption vernachlässigt werden kann)
 z = Kompressibilitätsfaktor (Pv/RT) für den Dampf, z' für das Gas
 y = Molenbruch des Gases in der Gasphase
 x = Molenbruch des Gases in der Flüssigkeitsphase
 γ = Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels in der Flüssigkeit
 V° = Molvolum des Lösungsmittels im reinen Zustand
 N = Molzahl des Lösungsmittels im Absorptionsgefäß ($N = n + n'$)
 n = Molzahl des Lösungsmittels im flüssigen Zustand
 n' = Molzahl des Lösungsmittels im Gasraum
 M = Molzahl des Gases im Absorptionsgefäß ($M = m + m'$)
 m = Molzahl des gelösten Gases
 m' = Molzahl des Gases im Gasraum

Der prinzipielle Gang der Berechnung ist der folgende: die Fugazität des Lösungsmittels wird einmal in der flüssigen Phase, das andere Mal in der Gasphase angegeben, sodann die beiden Ausdrücke einander gleichgesetzt, und in die so erhaltene Gleichung die Meßdaten eingeführt. Für die Fugazität in der Flüssigkeit läßt sich anschreiben:

$$f_P = (1 - x) \gamma f_P^0$$

mit

$$\ln \frac{f_P^0}{f_{P^0}^0} = \frac{V^0 (P - P^0)}{RT} \quad \text{und} \quad f_{P^0}^0 = z_{P^0} P^0,$$

daher

$$f_P = (1 - x) \gamma z_{P^0} P^0 \exp \left[\frac{V^0 (P - P^0)}{RT} \right].$$

Für die Fugazität in der Gasphase kann man schreiben:

$$f_P = (1 - y) z_P P.$$

Diese beiden Ausdrücke einander gleichgesetzt:

$$\frac{(1 - x) \gamma}{1 - y} = \frac{z_P P}{z_{P^0} P^0} \exp \left[- \frac{V^0 (P - P^0)}{RT} \right] \equiv B,$$

also

$$\frac{1 - x}{1 - y} = \frac{B}{\gamma}, \quad (1)$$

wo B nur bekannte Größen enthält (die z -Werte können aus dem verallgemeinerten entsprechenden Diagramm abgelesen werden).

Für die Gasphase kann die Gültigkeit der Regel von AMAGAT angenommen werden, also:

$$v = (n' + m') \frac{RT}{P} [(1 - y) z_P + y z'_P] = (n' + m') \bar{z} \frac{RT}{P}.$$

In erster Näherung nehmen wir $\bar{z} = 1$ an, demnach:

$$(n' + m') = \frac{P v}{RT}$$

und weiterhin :

$$\frac{1-x}{1-y} = \frac{n(n'+m')}{n'(n+m)} = \frac{N-n'}{n'} \frac{\frac{Pv}{RT}}{N+M-\frac{Pv}{RT}} = \frac{B}{\gamma}$$

Aus der letzten dieser Gleichungsreihe bekommt man :

$$n' = \frac{N \frac{Pv}{RT}}{\frac{B}{\gamma}(N+M) + \left(1 - \frac{B}{\gamma}\right) \frac{Pv}{RT}}$$

und weiter :

$$1-y = \frac{n'}{n'+m'} = \frac{N}{\frac{B}{\gamma}(N+M) + \left(1 - \frac{B}{\gamma}\right) \frac{Pv}{RT}} \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung, daß $\gamma = 1$ ist, kann hieraus $1-y$ bzw. y berechnet werden und damit der mittlere Kompressibilitätsfaktor \bar{z} . Dadurch wird der endgültige Ausdruck von $1-y$, anstatt von (2) :

$$1-y = \frac{N}{\frac{B}{\gamma}(N+M) + \left(1 - \frac{B}{\gamma}\right) \frac{Pv}{\bar{z}RT}} \quad (3)$$

Vorausgesetzt, daß wir uns im HENRY-Gebiet befinden, das Lösungsmittel sich daher in der flüssigen Phase ideal verhält, ist $\gamma = 1$, und so läßt sich der endgültige Wert von y aus (3) berechnen. Der Partialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase wird dann :

$$p = \frac{(1-y)z_P}{\bar{z}} P$$

und der der Gaskomponente :

$$p' = \frac{yz'_P}{\bar{z}} P$$

Laut (1) ist der Molenbruch in der Flüssigkeitsphase :

$$x = 1 - B(1-y)$$

und der HENRY-Koeffizient :

$$k = \frac{y}{x} z'_p P.$$

Ist man schon außerhalb des HENRY-Gebietes, gilt also $\gamma = 1$ nicht mehr, so muß eine zweite Messung bei demselben Wert von P , aber mit verschiedenen Mengen N und M vorgenommen werden. Man hat dann auf Grund von (3)

$$\frac{N_1}{\frac{B}{\gamma} (N_1 + M_1) + \left(1 - \frac{B}{\gamma}\right) \frac{P v_1}{\bar{z} R T}} = \frac{N_2}{\frac{B}{\gamma} (N_2 + M_2) + \left(1 - \frac{B}{\gamma}\right) \frac{P v_2}{\bar{z} R T}}$$

und weiterhin :

$$\frac{B}{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{z} R T}{P} \frac{N_1 M_2 - N_2 M_1}{N_2 v_1 - N_1 v_2}},$$

also

$$\gamma = B \left(1 - \frac{\bar{z} R T}{P} \frac{N_1 M_2 - N_2 M_1}{N_2 v_1 - N_1 v_2} \right).$$

Damit läßt sich nun γ nach (3) berechnen und weiter x nach (1). Der rationale Aktivitätskoeffizient des Gases in der flüssigen Lösung wird schließlich :

$$k \gamma' = \frac{y}{x} z'_p P,$$

wo k den auf dem idealen Gebiet gültigen HENRY-Koeffizienten bedeutet γ' hingegen den gewöhnlichen Aktivitätskoeffizienten ($\gamma' = 1$ auf dem HENRY-Gebiet).

Zusammenfassung

Es wird eine einfache und zuverlässige Methode zur Messung der Löslichkeit von Gasen beschrieben. Die früher zur Messung der Mischadsorption ausgearbeitete gaschromatographische Methode wird hier auf die Messung der Mischabsorption angewandt. Es wird festgestellt, daß die Strömungsmethode nur dann Gleichgewichtswerte liefert, wenn die Viskosität des Lösungsmittels 1 cp nicht übersteigt, da sonst der Stoffübergang zu langsam erfolgt. Die Löslichkeiten von C_2H_2 und CO_2 in acht verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur und die daraus berechneten Lösungswärmen werden mitgeteilt.

Schrifttum

1. SCHAY, G.—SZÉKELY, GY.—TRAPLY-SZIGETVÁRY, G. : Acta Chim.Hung. 12, 309 (1957).
2. SCHAY, G.—SZÉKELY, GY. : Acta Chim. Hung. 5, 167 (1954).
3. PHILLIPS, C. S. G. : Disc. Faraday Soc. 1949, Chromatographic Analysis.
4. GUÉRIN, H. : Traité de manipulation et d'analyse des gaz. 127, Masson et Cie, Edit. Paris 1951.

Prof. G. SCHAY
GY. SZÉKELY
GY. RÁCZ
Frau G. TRAPLY

} Budapest XI. Sztoczek u. 2. Ungarn