

Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewichte der binären Systeme N_2O/N_2 , N_2O/O_2 und N_2O/CH_4 bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken

Hannelore Zeininger *

Zur Abtrennung von Stickstoff, Sauerstoff und Methan von Distickstoffoxid bei dessen technischer Herstellung und für die praktische Anwendung von Distickstoffoxid als Narkosemittel ist die Kenntnis der Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewichtskurven der drei binären Systeme N_2O/N_2 , N_2O/O_2 und N_2O/CH_4 erforderlich. In dieser Arbeit wurden die Zusammensetzungen der Dampfphase und der koexistenten flüssigen Phase zwischen -60 und $+20^\circ C$ bei Drücken bis zu ca. 90 at gemessen, wobei auch das kritische Gebiet erfaßt wurde. Die Gleichgewichtskurven lassen die Bedingungen erkennen, unter denen eine destillative Abtrennung nicht mehr sinnvoll ist. Für das System N_2O/O_2 ergibt sich außerdem, welche Sauerstoff-Mengen dem Distickstoffoxid beim Gebrauch als Narkosemittel zugemischt werden können, ohne daß Verflüssigung und damit Veränderung des ausströmenden Gasgemisches eintritt.

Bei der technischen Herstellung von Distickstoffoxid, das in der pharmazeutischen Industrie als Narkosemittel und in der Tieftemperaturtechnik als Kältemittel verwendet wird, fällt ein Rohgas an, das neben Distickstoffoxid Stickstoff, Sauerstoff und Methan – letzteres aus dem eingesetzten Ammoniak stammend – enthält. Zur Planung einer destillativen Abtrennung dieser Stoffe von Distickstoffoxid war die Kenntnis der Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewichte der Systeme N_2O/N_2 , N_2O/O_2 und N_2O/CH_4 erforderlich. Außerdem war bei dem System N_2O/O_2 das kritische bzw. überkritische Gebiet von besonderem Interesse; denn bei der Anwendung von Distickstoffoxid in der Narkose ist es vorteilhaft, wenn aus der Stahlflasche ein Gemisch von stets gleichbleibender Sauerstoff-Konzentration entnommen werden kann. Dies ist nur möglich, wenn beide Komponenten als Gase vorliegen, d. h. wenn sie sich außerhalb des Zweiphasengebietes befinden. Um die optimalen Bedingungen bezüglich Druck und Mischungsverhältnis mit Sauerstoff zu ermitteln, mußte daher das Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht des Systems N_2O/O_2 auch im kritischen Bereich bekannt sein.

Eine theoretische Vorausberechnung von Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewichten bei hohen Drücken und besonders dann, wenn sich eine Komponente im überkritischen Gebiet befindet, ist unsicher. Deshalb mußten die Gleichgewichte experimentell ermittelt werden.

Von den drei genannten binären Systemen sind Untersuchungen am System N_2O/N_2 bekannt [1, 2]. Diese Messungen erstrecken sich über einen weiten Temperatur- und Druckbereich. Daher wurden im folgenden an diesem System nur einige Kontrollmessungen ausgeführt.

Versuchsordnung

Für die Messungen wurde eine statische Methode angewandt. In ein thermostatisiertes, evakuiertes Druckgefäß, das mit dünnem Steigrohr versehen war, wurde Distickstoffoxid unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff einkondensiert. Dann wurden die Gase N_2 , O_2 oder CH_4 bis zu dem gewünschten Druck eingepreßt. Durch kräftiges Schütteln des zwei Stahlkugeln enthaltenden Gefäßes

wurde die Gleichgewichtseinstellung, die nach mehreren Stunden erreicht war, beschleunigt. Aus der Flüssigkeit und aus der Dampfphase wurden ganz geringe Proben, um das Gleichgewicht nicht zu stören, in Gasmäusen entnommen. Die Analyse erfolgte mit Hilfe des Massenspektrometers.

Die Probenahme aus der flüssigen Phase über das Steigrohr erforderte besondere Sorgfalt. Die im Steigrohr während des Schüttelns stehende Flüssigkeit mußte erst verworfen werden, um zu dem wahren Gleichgewichtsgemisch zu kommen. Weiter war zu vermeiden, daß durch plötzliche Entspannung ein Entgasen der Flüssigkeit eintritt und vorzugsweise das gelöste Gas entweicht. Die Flüssigphase wurde daher besonders langsam entnommen und zunächst in ein evakuiertes Rohr gedrückt. Von dort aus wurde sie dann in die evakuierte Gasmaus total verdampft. Dabei waren die Volumina von Steigrohr, Rohr und Gasmaus so aufeinander abgestimmt, daß das Volumen des Steigrohres klein gegenüber demjenigen des Rohres und dieses wieder klein gegenüber demjenigen der Gasmaus war. Auf diese Weise war mit einer einzigen Füllung des Rohres das Steigrohr entleert, d. h. es mußte nur die erste Füllung des Rohres verworfen werden. Zur Kontrolle wurden noch 2 bis 3 weitere Proben entnommen.

Das verwendete Distickstoffoxid war gas-chromatographisch rein. Die Temperaturabweichung betrug bei $0^\circ C \pm 0,1$ grad, bei den anderen Temperaturen $\pm 0,3$ grad. Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen $+20$ und $-60^\circ C$ durchgeführt. Die Gesamtdrücke lagen zwischen ca. 4 und 90 at.

Meßergebnisse

Im System N_2O/O_2 wurden bei -60 , -40 , -20 , 0 und $+20^\circ C$ im Bereich zwischen 4 und 90 at die Zusammensetzungen der koexistenten Phasen (Flüssigkeit und

* Dr. H. Zeininger, Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.

Tabelle 1. Gemessene Gleichgewichtskonzentrationen im Dampf (y) und in der Flüssigkeit (x) für das System N_2O/O_2 als Funktion von Druck (P) und Temperatur (t), angegeben in Molenbrüchen.

$t = -60^\circ C$			$t = -40^\circ C$			$t = -20^\circ C$		
P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}	P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}	P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}
4,1	0	0	9,0	0	0	17,8	0	0
6,0	0,004	0,196	16,7	0,016	0,371	21,4	0,012	0,166
8,8	0,009	0,444	22,6	0,036	0,514	26,8	0,023	0,306
14,5	0,031	0,648	37,7	0,057	0,665	31,2	0,039	0,393
21,2	0,048	0,779	44,0	0,068	0,689	33,8	0,032	0,432
31,3	0,086	0,835	49,2	0,125	0,751	37,2	0,057	0,478
35,1	0,081	0,861	50,1	0,157	0,743	44,7	0,086	0,527
41,5	0,123	0,871	52,6	0,139	0,756	47,3	0,081	0,536
46,7	0,143	0,873	57,3	0,110	0,744	56,2	0,116	0,588
50,0	0,169	0,879	64,6	0,168	0,764	59,9	0,126	0,607
58,2	0,194	0,886	70,2	0,197	0,805	64,0	0,146	0,625
69,5	0,251	0,898	71,2	0,205	0,771	73,4	0,265	0,663
82,6	0,410	0,883	81,8	0,267	0,830	81,2	0,418	0,666
86,2	0,526	0,879	88,7	0,678	0,787			
90,1	0,589	0,920						

$t = 0^\circ C$			$t = 0^\circ C$			$t = +20^\circ C$		
P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}	P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}	P [at]	x_{O_2}	y_{O_2}
31,0	0	0	—	—	—	51,1	0	0
35,0	0,006	0,060	78,0*	—	0,450	56,3	—	0,115
40,5*)	0,017	—	78,6	0,205	0,477	59,5	—	0,15
44,0*)	—	0,225	80,0	0,203	0,450	66,2	0,10	0,155
46,5	0,023	0,201				70,2	0,059	0,177
48,5*)	0,045	—				77,0	0,092	0,20
54,0*)	0,052	0,370						
58,2	0,091	0,390						
58,5	0,079	0,408						
64,5*)	0,095	—						
69,2*)	—	0,441						
69,5*)	0,13	—						

* Mittelwert aus mindestens zwei bis drei Einzelmeßpunkten.

Dampf) bestimmt, s. Tab. 1. Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden in ein P, x, y -Diagramm eingetragen, vgl. Abb. 1, und durch Isothermen verbunden, die auch im t, x -Diagramm vernünftige Kurven ergaben. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Meßpunkte von den Kurven beträgt im Durchschnitt für $-20, -40$ und $-60^\circ C$ 1,0 Mol-% in der flüssigen Phase und 1,2 Mol-% in der Dampfphase. Dies gilt für den Bereich unterhalb der kritischen Schleifen. Im kritischen Gebiet sind die Meßfehler größer, ebenso bei $0^\circ C$ im gesamten Bereich: 1,7 Mol-% in der Flüssigkeit, 1,2 Mol-% im Dampf. Die angegebenen Meßfehler enthalten die Analysenfehler, den Fehler im Druck von $\pm 0,2$ at und den Fehler in der Temperatur von $\pm 0,3$ grad. Die Messungen bei $20^\circ C$ haben nur orientierenden Charakter, sie sind weniger genau.

Im System N_2O/CH_4 wurden bei $-60, -40$ und $-20^\circ C$ im Bereich zwischen 4 und 55 at die Konzentrationen der beiden Komponenten in den koexistenten Phasen gemessen, s. Tab. 2. Abb. 2 zeigt die Meßpunkte mit den Isothermen. Hier beträgt die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Meßpunkte von den Kurven 1,1 Mol-% in der Flüssigkeit und 1,6 Mol-% im Dampf.

Im System N_2O/N_2 wurden bei $-60, -40$ und $-20^\circ C$ im Bereich zwischen 4 und 80 at die Konzentra-

tionen in der flüssigen Phase und in der Dampfphase gemessen, s. Tab. 3 und Abb. 3, wobei die Meßfehler 0,8 Mol-% in der flüssigen und 0,9 Mol-% in der Dampf-

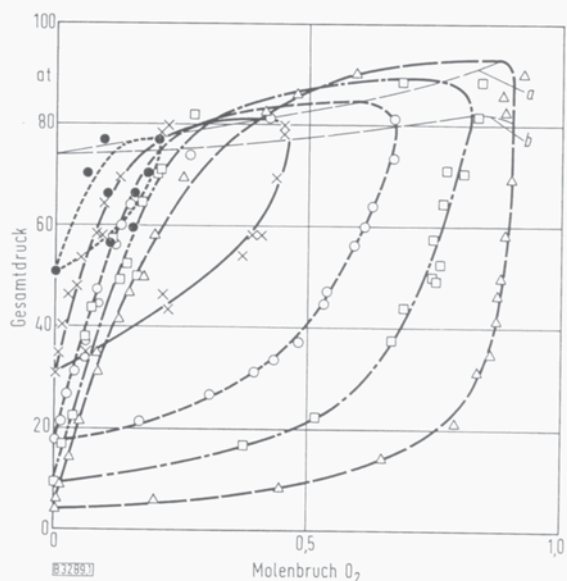


Abb. 1. Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht des Systems N_2O/O_2 . Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Molenbruch O_2 . Δ $-60^\circ C$; \square $-40^\circ C$; \circ $-20^\circ C$; \times $0^\circ C$; \bullet $+20^\circ C$. a kritische Kurve 1. Ordnung; b kritische Kurve 2. Ordnung.

Tabelle 2. Gemessene Gleichgewichtskonzentrationen in Dampf (y) und in der Flüssigkeit (x) für das System N_2O/CH_4 als Funktion von Druck (P) und Temperatur (t), angegeben in Molenbrüchen.

$t = -60^\circ C$			$t = -40^\circ C$			$t = -20^\circ C$		
P [at]	x_{CH_4}	y_{CH_4}	P [at]	x_{CH_4}	y_{CH_4}	P [at]	x_{CH_4}	y_{CH_4}
4,1	0	0	9,0	0	0	17,8	0	0
4,1	0,0018	0,060	9,6	0,003	0,064	18,3	0,003	0,029
4,2	0,0024	0,067	9,9	0,006	0,095	23,1	0,026	0,202
4,5	0,003	0,097	10,8	0,011	0,162	27,4	0,050	0,308
5,1	0,007	0,186	10,9	0,010	0,147	30,4	0,072	0,359
5,6	0,009	0,240	11,4	0,019	0,199	33,3*	0,098	0,398
6,0	0,011	0,244	12,2	0,017	0,205	36,1	0,098	0,398
6,3	0,014	0,283	12,4	0,024	0,262	39,4	0,122	0,436
7,0	0,019	0,319	13,0	0,028	0,317	43,2	0,143	0,437
7,2	0,016	0,368	13,2	0,031	0,322	44,2	0,147	0,444
8,2	0,030	0,441	14,0	0,032	0,285	49,8	0,158	0,430
9,0	0,030	0,494	16,3	0,050	0,392	52,0*	0,240	0,411
10,8	0,040	0,534	21,3	0,084	0,510			
11,0	0,049	0,548	25,0	0,101	0,554			
12,6	0,071	0,625	31,7	0,151	0,633			
14,8	0,087	0,653	35,2*	0,188	0,671			
15,1	0,078	0,667	41,2	0,256	0,673			
17,2	0,099	0,696	43,2	0,265	0,709			
17,2	0,111	0,708	45,6	0,411	0,635			
20,7	0,154	0,753						
23,7	0,178	0,766						
26,1*	0,262	0,800						
31,3*	0,320	0,828						
37,2*	0,413	0,830						
41,0	0,493	0,795						
41,8	0,577	0,777						

* Mittelwerte aus mindestens zwei Einzelpunkten.

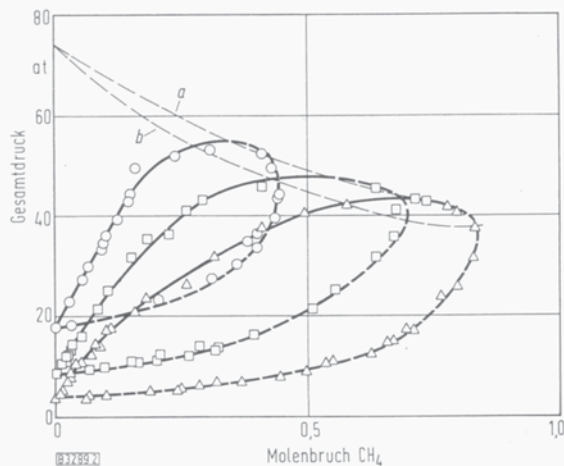


Abb. 2. Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht des Systems N_2O/CH_4 . Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Molenbruch CH_4 . Δ $-60^\circ C$; \square $-40^\circ C$; \circ $-20^\circ C$. a kritische Kurve 1. Ordnung; b kritische Kurve 2. Ordnung.

phase betragen. — Während sich die Untersuchungen an den Systemen N_2O/O_2 und N_2O/CH_4 über den Bereich zwischen ca. 5 und 95 Mol-% erstrecken, wurde am System N_2O/N_2 nur der Teilbereich zwischen 0 und ca. 15 Mol-% N_2 erfaßt. Unsere Messungen an diesem System stimmen etwa mit denjenigen von Kling [1] überein.

Diskussion

Der rechte Kurvenast der Isothermen in Abb. 1 und 2 zeigt die Zusammensetzung des Dampfes (Taulinie), der linke Ast die Zusammensetzung der koexistenten flüssigen

Phase (Siedelinie). Der zweiphasige Bereich wird von diesen beiden Linien eingeschlossen. Im Scheitelpunkt der Schleifen haben Flüssigkeit und Dampf dieselbe Zusammensetzung (kritische Punkte 1. Ordnung, Kurve a). Die vertikale Tangente an die Taulinie gibt den kritischen Punkt 2. Ordnung an (maximale Dampfkonzentration bei gegebener Temperatur, Kurve b). Konzentrationen, die zwischen den kritischen Punkten 1. und 2. Ordnung liegen, zeigen retrograde Kondensation bzw. Verdampfung [3]. Im Fall einer Destillation kann der Dampf nur bis zu

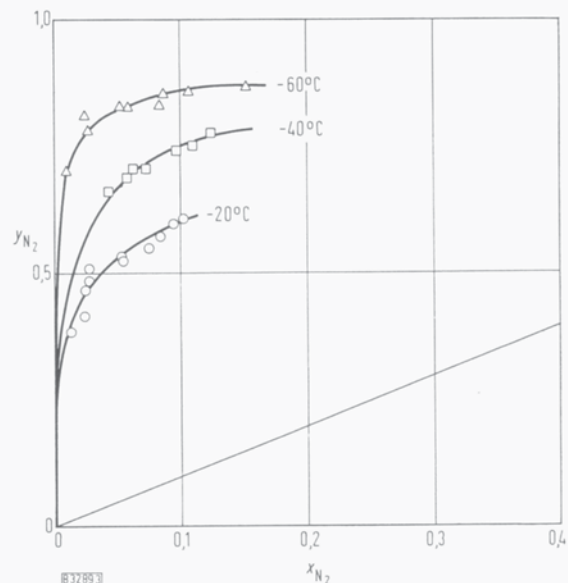


Abb. 3. Molenbruch N_2 im Dampf (y_{N_2}) in Abhängigkeit vom Molenbruch N_2 in der Flüssigkeit (x_{N_2}) für das System N_2O/N_2 (Isothermen). Gerade: $y = x$.

Tabelle 3. Gemessene Gleichgewichtskonzentrationen in Dampf (y) und in der Flüssigkeit (x) für das System N_2O/N_2 als Funktion von Druck (P) und Temperatur (t), angegeben in Molenbrüchen.

$t = -60^\circ C$			$t = -40^\circ C$			$t = -20^\circ C$		
P [at]	x_{N_2}	y_{N_2}	P [at]	x_{N_2}	y_{N_2}	P [at]	x_{N_2}	y_{N_2}
4,0	0	0	9,0	0	0	17,8	0	0
5,6	< 0,01	0,198	16,1	< 0,01	0,407	23,5	< 0,01	0,179
10,3	< 0,01	0,537	19,0	< 0,01	0,445	27,6	< 0,01	0,269
16,1	0,008	0,700	23,8	< 0,01	0,532	32,0	0,012	0,382
22,3	0,026	0,780	31,5	< 0,01	0,632	35,6	0,023	0,412
28,8	0,023	0,807	41,1	0,042	0,660	38,7	0,023	0,464
34,8	0,052	0,827	46,9	0,058	0,689	43,0	0,027	0,484
42,0	0,058	0,828	52,0	0,062	0,704	45,7	0,027	0,507
47,3	0,083	0,833	59,1	0,072	0,705	50,9	0,055	0,523
56,1	0,087	0,852	66,7	0,096	0,739	56,2	0,053	0,524
65,1	0,106	0,857	74,0	0,109	0,749	62,2	0,075	0,549
72,4	0,151	0,863	80,1	0,124	0,786	68,9	0,084	0,570
						74,2	0,093	0,594
						80,9	0,102	0,603

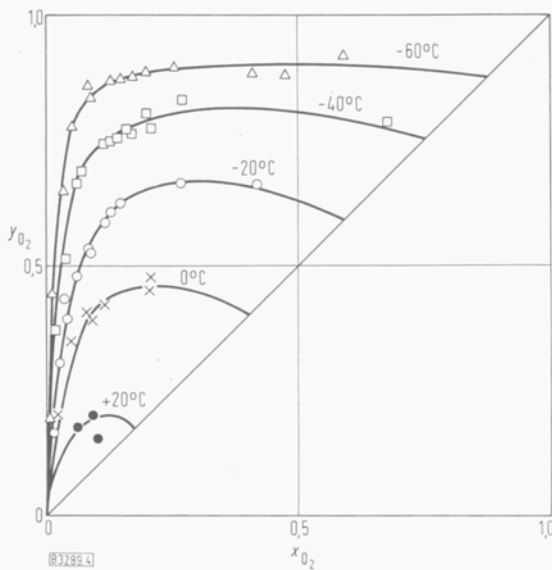


Abb. 4. Molenbruch O_2 im Dampf (y_{O_2}) in Abhängigkeit vom Molenbruch O_2 in der Flüssigkeit (x_{O_2}) für das System N_2O/O_2 (Isothermen).

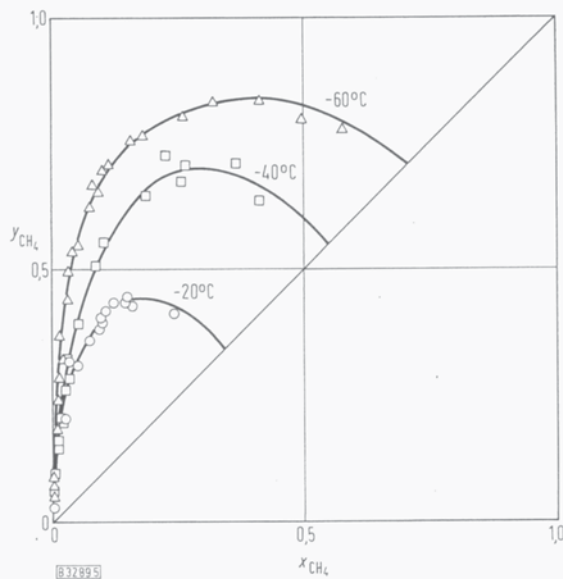


Abb. 5. Molenbruch CH_4 im Dampf (y_{CH_4}) in Abhängigkeit vom Molenbruch CH_4 in der Flüssigkeit (x_{CH_4}) für das System N_2O/CH_4 (Isothermen).

dieser Maximalkonzentration an der leichter flüchtigen Komponente angereichert werden. Eine vollständige destillative Trennung ist nicht möglich.

Diese Verhältnisse werden noch deutlicher, wenn die Gleichgewichtsisothermen in ein x, y -Diagramm eingezeichnet werden, s. Abb. 4 und 5. Der Schnittpunkt der Isothermen mit der Diagonalen stellt den kritischen Punkt 1. Ordnung und die maximale Dampfkonzentration den kritischen Punkt 2. Ordnung dar. Im Gebiet der retrograden Kondensation erhält man negative Werte für $(\partial x/\partial y)_T$.

In Abb. 6 und 7 ist die experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstante K_1 , d. h. das Verhältnis der Dampf- zur koexistenten Flüssigphasenkonzentration für eine Komponente, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck dargestellt. Hier kommt der Druckbereich der retrograden Kondensation, die im Bereich des Wiederanstiegs der Kurve beginnt, besonders deutlich zum Ausdruck. Beim Druck der minimalen Gleichgewichtskonstanten liefert eine Druckerhöhung keine wesentliche Zunahme der flüssigen Phase mehr. Für praktische Trennanlagen kann man den Druck der minimalen Gleichgewichtskonstanten als Grenzdruck betrachten, oberhalb dessen eine destillative Trennung nicht mehr sinnvoll ist. Die gestrichelten Geraden gelten für völlig ideales Verhalten in Dampf und Flüssigkeit, d. h. bei Gültigkeit des Raoult'schen und des Dalton'schen Gesetzes im gesamten Mischungsbereich¹⁾. Die punktiert gezeichneten Kurven (für N_2O) setzen eine ideale Mischung in der Flüssigkeit und eine reale Dampfphase voraus. Sie wurden berechnet nach:

$$\ln K_1 = \ln \frac{P_{O_1} \Phi_{O_1}}{P \Phi_1} + \frac{V_1}{RT} (P - P_{O_1}) \quad (1)$$

($K_1 = y_1/x_1$ Gleichgewichtskonstante der Komponente i , P_{O_1} Dampfdruck der reinen Komponente i , Φ_{O_1} Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente i beim Sättigungs-

1) Sauerstoff und Methan befinden sich im untersuchten Temperaturbereich im reinen Zustand schon im überkritischen Gebiet, s. Tab. 4. Daher ist für sie K_1 so nicht berechenbar. Bei Temperaturen, die unterhalb der kritischen liegen, muß aber die Neigung der Geraden ebenfalls 45° betragen. Dies wird in Abb. 6 und 7 (oben) durch eine einzige gestrichelte Gerade angedeutet.

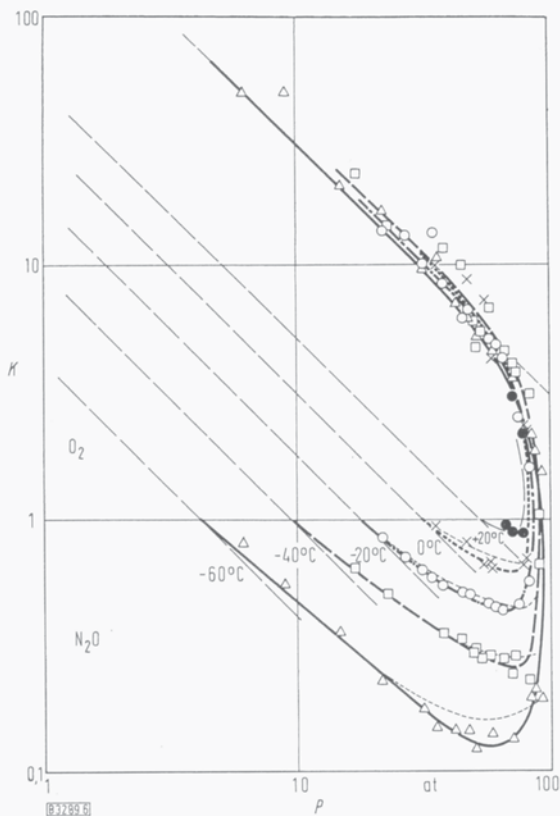


Abb. 6. Gleichgewichtskonstante $K (= y/x)$ in Abhängigkeit vom Gesamtdruck P für das System N_2O/O_2 .

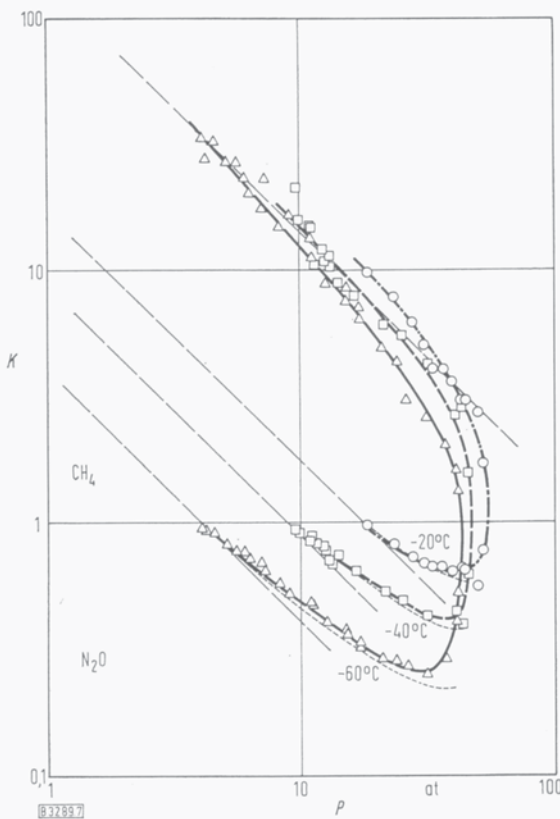


Abb. 7. Gleichgewichtskonstante $K (= y/x)$ in Abhängigkeit vom Gesamtdruck P für das System N_2O/CH_4 .

druck P_{O_1} , Φ_1 Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Gasphase, V_1 Molvolumen in flüssiger Phase der reinen Komponente i , T abs. Temperatur, R Gaskonstante). Die Fugazitätskoeffizienten wurden nach der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong [6] ermittelt. Dazu wurden

Tabelle 4. Kritische Daten der reinen Stoffe.

Substanz	$P_{krit.}$ [at]	$t_{krit.}$ [°C]
N_2O [4]	73,96	+ 36,43
N_2 [4]	34,65	- 146,89
O_2 [5]	51,79	- 118,4
CH_4 [5]	46,94	- 82,60

Tabelle 5. Kritische Punkte 1. und 2. Ordnung für das System N_2O/O_2 .

$x_{O_2} = y_{O_2}$	kritische Punkte 1. Ordnung		kritische Punkte 2. Ordnung		
	P_{KI} [at]	t_{KI} [°C]	y_{O_2}	P_{KII} [at]	t_{KII} [°C]
0,875	93,0	- 60	0,90	81,1	- 60
0,750	89,35	- 40	0,815	82,1	- 40
0,59	84,7	- 20	0,665	80,1	- 20
0,40	81,1	0	0,46	77,5	0
0,175	77,0	+ 20	0,20	75,4	+ 20

die beiden Konstanten a und b für den reinen Stoff nicht aus den kritischen Daten, sondern aus experimentell bestimmten p, V, T -Daten aus der Literatur, die jedoch nur bis herab zu $-30^\circ C$ reichen, gewonnen; b erwies sich als konstant, a hingegen als temperaturabhängig. So wurden die Werte von a für die gewünschten Temperaturen durch Extra- bzw. Interpolation bestimmt. Für Φ_1 wurden folgende Mischungsregeln für a und b angewendet:

$$b = \sum_1 y_i b_i \quad \text{und} \quad a = \sum_{ij} y_i y_j a_{ij},$$

$$\text{wobei } a_{ij} = \sqrt{a_{i1} \cdot a_{j1}} \quad \text{und} \quad a_{i1} = a_i$$

gesetzt wurden. y_i in Abhängigkeit von P wurde unseren Messungen entnommen. — Es wurden die p, V, T -Daten für N_2O von Couch und Kobe [7], für O_2 von Omnes und Kuypers [8] und von Michels u. a. [9] sowie für CH_4 von Pawlowitsch und Timrot [10] zugrundegelegt.

Die für N_2O gemessenen Gleichgewichtskonstanten sind im Gemisch mit O_2 kleiner, im Gemisch mit CH_4 größer als die berechneten. Diese verschiedenartigen Wechselwirkungen zeigen sich auch im Verlauf der kritischen Kurven im P, t -Diagramm, s. Abb. 8 und 9. Ausgehend vom kritischen Druck des reinen N_2O steigt beim System N_2O/O_2

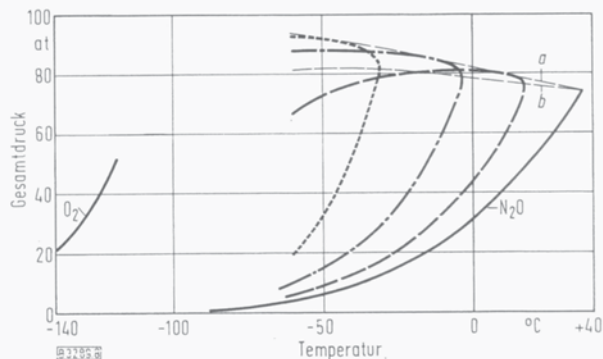


Abb. 8. P, t -Diagramm für das System N_2O/O_2 .

Molenbruch O_2 : 0,25 ---, 0,5 - · - · -, 0,75 · · · · ·; a und b kritische Kurven 1. und 2. Ordnung; Dampfdruck-Kurve der reinen Komponenten —.

Tabelle 6. Kritische Punkte 1. und 2. Ordnung für das System N_2O/CH_4 .

kritische Punkte 1. Ordnung			kritische Punkte 2. Ordnung		
$x_{CH_4} =$ y_{CH_4}	P_{KI} [at]	t_{KI} [°C]	y_{CH_4}	P_{KII} [at]	t_{KII} [°C]
0,34	54,5	- 20	0,44	47,0	- 20
0,55	47,5	- 40	0,70	40,0	- 40
0,71	43,0	- 60	0,84	37,5	- 60

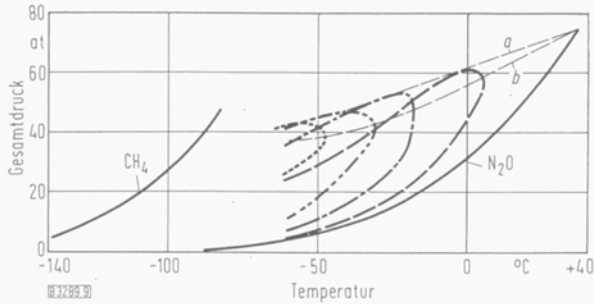


Abb. 9. P, t -Diagramm für das System N_2O/CH_4 .

Molenbruch CH_4 : 0,2 ---, 0,4 - · - · - ·, 0,6 - · - · - · - ·, 0,8 · · · · ·; a und b kritische Kurven 1. und 2. Ordnung; Dampfdruck-Kurve der reinen Komponenten ———.

der kritische Druck mit fallender Temperatur (Abb. 8 und Tab. 5), beim System N_2O/CH_4 dagegen nimmt er ab (Abb. 9 und Tab. 6).

Eine Extrapolation der kritischen Kurven bis zum kritischen Druck des reinen O_2 bzw. CH_4 in Abb. 8 und 9 ist nicht möglich. Infolge der stark unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen- und den großen Unterschieden in den kritischen Temperaturen (vgl. Tab. 4) ist es möglich, daß ein kritischer Endpunkt auftritt [11–13], d. h. daß die kritische Kurve von einer Dreiphasenlinie geschnitten wird [14–16]. Dies scheint auch bei dem System N_2O/N_2 nach den Untersuchungen von Kling [1] der Fall zu sein. Dort biegt die kritische Kurve im P, t -Diagramm steil nach höheren Drücken zu ab, ohne zum kritischen Punkt des N_2 zurückzukehren. Beim System N_2O/CH_4 (Abb. 9) kann die kritische Kurve u. U. bei tiefen Temperaturen die Dampfdruckkurve des reinen CH_4 schneiden. Das System wäre dann azeotrop und besäße ein Dampfdruckmaximum ähnlich dem System N_2O/C_2H_6 [17]. Die kritische Kurve kann aber auch im P, t -Diagramm kontinuierlich bis zum kritischen

Punkt des CH_4 verlaufen, wie es etwa beim System CO_2/C_3H_8 [18] der Fall ist.

Das System CO_2/CH_4 ist mit dem System N_2O/CH_4 vergleichbar, da sich CO_2 bezüglich seiner kritischen Eigenschaften ähnlich wie N_2O verhält (vgl. Tab. 4). Donnelly und Katz [19] fanden dort kein Azeotrop, aber auch keinen kritischen Endpunkt, weil hier im P, t -Diagramm die Dreiphasenlinie unterhalb der kritischen Kurve bleibt.

Aus Abb. 8 lassen sich die Bedingungen ersehen, unter denen für Narkosezwecke ein Gasgemisch konstanter Zusammensetzung aus der Gasflasche ausströmen kann, ohne daß Verflüssigung eintritt: bei 20°C und darüber (im Sommer) müßten dem Distickstoffoxid ca. 25 Vol.-% Sauerstoff, bei 0°C dagegen (im Winter) ca. 50 Vol.-% Sauerstoff zugemischt werden.

Eingegangen am 17. August 1971 [B 3289]

Literatur

- [1] C. Kling, Firmenschrift: 100 Jahre BASF, aus der Forschung. Ludwigshafen/Rh. 1965; Kältetechnik 17, 174 [1965].
- [2] K. Schmidt, Kältetechnik 18, 331 [1966].
- [3] O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Son, New York 1954, S. 380.
- [4] Selected Values of Properties of Chem. Compounds, Thermodynamic Res. Center Dep. Chem., Texas; A & M University, College Stat., Texas 1968.
- [5] A. P. Kudschadker, C. H. Alani, D. J. Zwolinski, Chem. Reviews 68, 659 [1968].
- [6] O. Redlich, J. N. S. Kwong, Chem. Reviews 44, 233 [1949].
- [7] E. J. Couch, K. A. Kobe, Chem. Engng. 6, 229 [1961].
- [8] H. Kamerlingh Onnes, H. A. Kuypers, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 169a [1924].
- [9] A. Michels, H. W. Schamp, W. de Graaff, Physica [Utrecht] 20, 1209 [1954].
- [10] N. W. Pawlowitsch, D. L. Timrot, Teploenergetika 5, Heft 4, S. 69 (1958).
- [11] G. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 497 [1966].
- [12] K. Tödheide, E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 37, 387 [1963].
- [13] A. Danneil, K. Tödheide, E. U. Franck, diese Ztschr. 39, 816 [1967].
- [14] J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Verlag Butterworth, London 1959, S. 191ff.
- [15] A. Findlay, Die Phasenregel, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958, S. 184.
- [16] H. S. Booth, R. M. Bidwell, Chem. Reviews 44, 477 [1949].
- [17] J. P. Kuenen: Philos. Mag. 40, 173 [1895]; Z. physik. Chem. 24, 667 [1897].
- [18] F. H. Poettmann, D. L. Katz, Ind. Engng. Chem. 37, 847 [1945].
- [19] H. G. Donnelly, D. L. Katz, Ind. Engng. Chem. 46, 511 [1954].