

Л. КУДРЯВЦЕВА, Р. ТЯХТ, О. ЭЙЗЕН

## РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Большой объем необходимой экспериментальной работы и трудности исследования равновесия между жидкостью и паром в многокомпонентных системах (МКС), обусловленные часто сложностью определения состава пара, сделали актуальной разработку методов расчета по данным о бинарных системах. К числу недостатков наиболее часто используемых методов расчета, основанных на применении уравнения Дюгема-Маргулеса и эмпирических и полуэмпирических зависимостей свободной энергии Гиббса от состава раствора, следует отнести громоздкость вычислений. Возникает также вопрос о критерии выбора формы названной зависимости, которая позволила бы наиболее точно воспроизвести экспериментальные данные [1].

Изложенный в настоящем сообщении метод расчета равновесия жидкость—пар применим к МКС, зависимость относительной летучести

$\alpha_{ih} = \frac{y_i/y_h}{x_i/x_h}$  от состава раствора ( $x_i$ ) бинарных составляющих которых

близка к линейной.

Зависимость логарифма относительной летучести двух компонентов такой МКС от переменных состава раствора, молярной доли компонен-

та  $i$  в бинарном растворителе  $ik$   $x_{i(ik)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_h}$  и молярных долей

остальных компонентов можно представить в дифференциальной форме:

$$d \lg \alpha_{ih} = \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ih}}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{P(T), x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n} dx_{i(ik)} + \quad (1)$$

$$+ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \neq h}}^n \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ih}}{\partial x_j} \right)_{P(T), x_{i(ik)}, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n} dx_j.$$

Предположив, что линейная зависимость относительной летучести от переменных состава раствора сохраняется и в МКС, проинтегрируем выражение (1) вдоль секущей  $x_{i(ik)} = \text{const}$  в пределах от бинарного ( $x_i^{ih} = x_{i(ik)}$ ) до  $n$ -компонентного раствора

$$\lg \alpha_{ih}^{1 \dots n} = \lg \alpha_{ih}^{ik} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \neq h}}^n \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ih}}{\partial x_j} \right)_{P(T), x_i^{ik}} x_j. \quad (2)$$

Приписав в уравнении (2) индекс  $i$  одному из компонентов и циклически заменяя индексы остальных, получим необходимую для расчета состава  $n$ -компонентного пара систему  $n-1$  уравнений (2). Такой подход дает  $n$  вариантов и  $n$  результатов расчета.

Предположением о линейной зависимости  $\lg \alpha_{ik}$  от  $x_j$  можно воспользоваться также для расчета значений частных производных

$$\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_j} \approx \lg \alpha_{ik}^{(j)} - \lg \alpha_{ik}^{ih} = \lg \alpha_{ij}^{(j)} - \lg \alpha_{kj}^{(j)} - \lg \alpha_{ik}^{ih}. \quad (3)$$

Предельные значения относительных летучестей ( $\alpha^{(j)}$ ) и значение относительной летучести в исходной точке ( $\alpha_{ik}^{ih}$ ) можно определить из данных по бинарным системам, составляющим тройную  $ikj$ , представленных графически или аналитически.

Для расчета температуры кипения многокомпонентного раствора можно воспользоваться уравнением

$$t_{1 \dots n} = t_{ik} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \neq k}}^n \left( \frac{\partial t}{\partial y_j} \right)_{P, v^{ik}} y_j, \quad (4)$$

которое получено, исходя из предположения, что в МКС сохраняется линейная зависимость температуры сосуществования жидкости и пара от переменных состава пара ( $y_{i(ik)}$  и молярных долей остальных компонентов), которая характерна для многих бинарных систем.

Значения  $t_{ik}$  (для  $y_i^{ih} = y_{i(ik)}$ ) и  $\partial t / \partial y_j$  рассчитаны также на основе этого предположения из данных о зависимости температуры конденсации от состава пара в бинарных системах, составляющих тройную  $ikj$ : при наличии бинарных азеотропов

$$\left. \begin{aligned} t_{ik} &= t_i + \frac{t_{ik}^{аз.} - t_i}{(x_h^{ik})^{аз.}} (1 - y_{i(ik)}) \\ \frac{\partial t}{\partial y_j} &= t_i + \frac{t_{ij}^{аз.} - t_i}{(x_j^{ij})^{аз.}} - t_{ik} \end{aligned} \right\} \text{если } y_{i(ik)} > (x_i^{ik})^{аз.},$$

$$\left. \begin{aligned} t_{ik} &= t_h + \frac{t_{ih}^{аз.} - t_h}{(x_i^{ih})^{аз.}} y_{i(ik)} \\ \frac{\partial t}{\partial y_j} &= t_h + \frac{t_{hj}^{аз.} - t_h}{(x_j^{hj})^{аз.}} - t_{ik} \end{aligned} \right\} \text{если } y_{i(ik)} < (x_i^{ik})^{аз.},$$

при отсутствии бинарных азеотропов

$$t_{ik} = t_h + (t_i - t_h) y_{i(ik)}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial t}{\partial y_j} = t_j - t_h.$$



Уравнения для расчета давления пара МКС получаются путем замены  $t$  на  $P$  (или на  $\lg P$ ) в выражениях (4)—(6).

Сравнение результатов эксперимента и расчета данных  
о равновесии жидкость—пар в многокомпонентных системах

№№ п/п	Система	Метод Вильсона				Предлагаемый метод			
		$\Delta y_i$		$\Delta t$		$\Delta y_i$		$\Delta t$	
		сред.	макс.	сред.	макс.	сред.	макс.	сред.	макс.
1.	Гексан (1) [2]	0,007	0,013			0,003	0,006		
	метилциклопентан (2)	0,006	0,028			0,007	0,025		
	бензол (3)	0,008	0,012	0,52	0,82	0,003	0,007	0,38	1,89
	циклогексан (4)	0,003	0,007			0,004	0,008		
	толуол (5)	0,005	0,016			0,006	0,010		
2.	Ацетон (1) [3]	0,005	0,018			0,007	0,020		
	метилацетат (2)	0,005	0,012			0,010	0,035		
	хлороформ (3)	0,004	0,017	0,39	0,82	0,007	0,045	0,35	1,66
	метанол (4)	0,012	0,033			0,018	0,033		
	бензол (5)	0,005	0,030			0,006	0,033		
3.	Метилацетат (1) [3]	0,004	0,013			0,008	0,018		
	хлороформ (2)	0,005	0,018	0,25	0,71	0,007	0,025	0,56	1,25
	метанол (3)	0,008	0,020			0,009	0,028		
	бензол (4)	0,004	0,012			0,005	0,017		
4.	Ацетон (1) [4]	0,011	0,027			0,008	0,017		
	2,3-диметилбутан (2)	0,010	0,020	0,63	1,0	0,006	0,023	1,47	3,4
	хлороформ (3)	0,005	0,024			0,006	0,013		
5.	Ацетон (1) [5]	0,006				0,005	0,013		
	метанол (2)	0,005		5,3 * [6]		0,005	0,014	8,4 *	
	изопропанол (3)	0,005				0,004	0,010		
6.	Бутанон (1) [7]					0,011	0,022		
	бензол (2)					0,008	0,027	3,9 *	11,3 *
	изопропанол (3)					0,007	0,020		
7.	Муравьиная кислота (1) [8]					0,008	0,037		
	уксусная кислота (2)					0,003	0,029	2,0	3,7
	пропионовая кислота (3)					0,008	0,022		
8.	Вода (1) [9]					0,009	0,027		
	муравьиная кислота (2)	0,052 [10]				0,009	0,039	0,73	1,5
	уксусная кислота (3)					0,008	0,024		
9.	Вода (1) [11]					0,014	0,042		
	муравьиная кислота (2)					0,013	0,059		
	уксусная кислота (3)					0,007	0,034		
	пропионовая кислота (4)					0,018	0,044	1,0	2,9

\* Давление пара.

В таблице результаты расчета по предлагаемому методу в форме среднеарифметических и максимальных абсолютных расхождений с экспериментальными данными сопоставлены для ряда систем с результатами расчета по методу Вильсона. Для большинства систем последние, наряду с экспериментальными данными, заимствованы из работ, ссылки на которые указаны в таблице. Для системы № 5 среднеарифметические абсолютные расхождения эксперимента и расчета по уравнению Вильсона взяты из работы [6]. Для системы № 8, в основу расчета которой по предлагаемому методу положены данные о бинарных составляющих из справочника [12] (таблица, №№ 245, 287, 672), усредненные по всем компонентам абсолютные расхождения между экспериментом (таблица, № 1895 [12]) и расчетом по методу Вильсона заимствованы из работы [10]. Слишком большое расхождение (5,2 мол. %) вызывает подозрение, что здесь опечатка, допущенная в этой работе. Для систем №№ 7 и 9 мы не нашли в литературе результатов расчета по уравнению Вильсона, а для системы № 6, для которой здесь использованы изотермические экспериментальные данные [7], в статье с результатами расчета по уравнению Вильсона сопоставлены изобарические данные из другого источника [13].

Из данных, приведенных в таблице, видно, что предлагаемый метод уступает в точности расчету по методу Вильсона только в случае МКС, в которых зависимость  $\lg \alpha_{ik} = f(x_i^{ik})$  некоторых бинарных составляющих значительно отклоняется от линейной (в системах №№ 2, 3 бинарная составляющая 2—3).

Метод применим как к изобарическим, так и к изотермическим условиям. Техника расчета проста. Текст программы на языке Фортран для расчета равновесия МКС на ЭВМ приведен ниже (см. приложение).

Принятые обозначения:

N	— число компонентов системы ( $N_{\text{макс.}}=8$ ).
M1	— степень полинома ( $M1_{\text{макс.}}=7$ )*.
KARR	— число экспериментальных точек МКС ( $KARR_{\text{макс.}}=60$ ).
KARI	— число составляющих бинарных систем ( $KARI_{\text{макс.}}=28$ ).
XKM	— массив составов раствора МКС.
M	— число составов бинарных растворов ( $M_{\text{макс.}}=30$ ).
XIKKM	— состав бинарного раствора.
ALFKM	— логарифм относительной летучести бинарного раствора.
TI	— массив температур кипения компонентов.
XLFK	— массив температур кипения бинарных азеотропов.
XLFIK	— массив составов бинарных азеотропов.**

\* При расчетах в настоящей работе степень полинома была принята равной единице.

\*\* Расчет температур кипения (давления пара) на ЭВМ осуществляется параллельно по формулам (5) и (6). Путем сопоставления с экспериментальными данными нетрудно убедиться, что при наличии бинарных азеотропов расчет (5) более точен.

## Приложение

```

SUBROUTINE POL (N, M, ITT)
DIMENSION A(64), XAS(16)
COMMON/BL1/X(30), Y(30), B(8)
J=1
93 XAS(J)=0.0
I=1
94 XAS(J)=XAS(J)+X(I)**J
I=I+1
IF (I—M) 94, 94, 95
95 J=J+1
IF (J—2*(N—1)) 93, 93, 96

```



```

96  J=1
99  B(J)=0.0
    I=1
97  B(J)=B(J)+Y(I)*X(I)**(J-1)
    I=I+1
    IF (I-M) 97, 97, 98
98  J=J+1
    IF (J-N) 99, 99, 100
100 RM=FLOAT(M)
    A(1)=RM
    I=2
111 A(I)=XAS(I-1)
    I=I+1
    IF (I-N) 111, 111, 112
112 J=N+1
    K=0
113 A(J)=XAS(J-N-K*(N-1))
    J=J+1
    IF (J-(K+2)*N) 113, 113, 114
114 K=K+1
    IF (K-N+1) 113, 115, 115
115 DO 131 I=1, N
    DO 130 K=i, N
    TP=A((K-1)*N+I)
    A((K-1)*N+I)=A((I-1)*N+K)
130 A((I-1)*N+K)=TP
131 CONTINUE
    TOL=0.0
    KS=0
    JJ=-N
    DO 65 J=1, N
    JY=J+1
    JJ=JJ+N+1
    BIGA=0
    IT=JJ-J
    DO 30 I=J, N
    IJ=IT+I
    IF (ABS(BIGA)-ABS(A(IJ))) 20, 30, 30
    BIGA=A(IJ)
    IMAX=I
    30 CONTINUE
    IF (ABS(BIGA)-TOL) 35, 35, 40
    35 KS=1
    WRITE (02, 1002) KS
1002 FORMAT (17H LOSUNG FEHLT KS= ,13)
    STOP
    40 II=J+N*(J-2)
    IT=IMAX-J
    DO 50 K=J, N
    II=II+N
    I2=II+IT
    SAVE=A(II)
    A(II)=A(I2)
    A(I2)=SAVE
    50 A(II)=A(II)/BIGA
    SAVE=B(IMAX)
    B(IMAX)=B(J)
    B(J)=SAVE/BIGA
    IF (J-N) 55, 70, 55
    55 IQS=N*(J-1)
    DO 65 IX=JY, N
    IXJ=IQS+IX
    IT=J-IX
    DO 60 JX=JY, N
    IXJX=N*(JX-1)+IX
    JJX=IXJX+IT
    60 A(IXJX)=A(IXJX)-(A(IXJ)*A(JJX))
    65 B(IX)=B(IX)-(B(J)*A(IXJ))

```

```

70  NY=N-1
    IT=N*N
    DO 80 J=1, NY
    IA=IT-J
    IB=N-J
    IC=N
    DO 80 K=1, J
    B(IB)=B(IB)-A(IA)*B(IC)
    IA=IA-N
80  IC=IC-1
41  DO 119 J=1, M
    XAR=B(N)
    DO 117 I=2, N
117  XAR=XAR*X(J)+B(N-I+1)
    V1=Y(J)-XAR
    IF (ITT) 119, 119, 118
118  WRITE (10, 83) X(J), Y(J), XAR, V1
119  CONTINUE
83  FORMAT (4F12.6)
    RETURN
    END
    MAIN
    DIMENSION XIKKM(28, 30), ALFKM(28, 30), XKM(60, 8), MKM(28)
    DIMENSION YI(8)
    DIMENSION ALFK(7, 8), ALFIK(7, 8)
    DIMENSION X(8), TI(8), XLFK(7, 8), XLFIK(7, 8)
    COMMON/BL1/XIK(30), ALFA(30), B(8)
    ITT=2
    READ (05, 1) N, M1, KARR, KARI
    1  FORMAT (I3)
    M1=M1+1
    READ (05, 2) ((XKM(I, K), K=1, N), I=1, KARR)
    DO 102 I=1, KARI
    READ (05, 1) M
    MKM(I)=M
    READ (05, 2) (XIKKM(I, K), K=1, M)
102  READ (05, 2) (ALFKM(I, K), K=1, M)
    2  FORMAT (F10.4)
    READ (05, 2) (TI(K), K=1, N)
    READ (05, 2) ((XLFK(I, K), K=1, N), I=1, N)
    READ (05, 2) ((XLFIK(I, K), K=1, N), I=1, N)
    KTS=0
107  KTS=KTS+1
    IF (KTS-KARR) 104, 104, 105
105  STOP
104  DO 117 K=1, N
117  X(K)=XKM(KTS, K)
    IL=0
    KATA=0
    7  IL=IL+1
    IF (IL-N) 3, 8, 8
    3  KL=IL+1
    6  KATA=KATA+1
    M=MKM(KATA)
    DO 101 K=1, M
    XIK(K)=XIKKM(KATA, K)
101  ALFA(K)=ALFKM(KATA, K)
    CALL POL(M1, M, ITT)
    IF (ITT) 87, 87, 88
88  WRITE (10, 30) IL, KL
30  FORMAT (3H I= ,12, 3H K= ,12)
    DO 4 K=1, M1
    4  WRITE (10, 5) K, B(K)
    5  FORMAT (2H B, 12, 1H=, F12.6)
    WRITE (10, 41)
41  FORMAT (1HO)
87  XKI=X(IL)/(X(IL)+X(KL))
    PV=B(M1)

```



```

PS=B(1)
DO 31 K=2, M1
PS=PS+B(K)
31 PV=PV*XK1+B(M1-K+1)
ALFIK(IL, KL)=PV
ALFK(KL, IL)=-PS
ALFK(IL, KL)=B(1)
KL=KL+1
IF (KL-N) 6, 6, 7
8 IL=0
ITT=-2
29 IL=IL+1
IF (M1-2) 107, 217, 219
217 IF (IL-1) 219, 219, 107
219 IF (IL-N) 15, 86, 16
16 WRITE (10, 41)
WRITE (10, 41)
GOTO 107
86 ALFIK(IL, IL)=1.0
SUM2=0.0
GOTO 24
15 ALFIK(IL, IL)=1.0
KL=IL+1
SUM2=0.0
23 JL=0
SUM1=0.0
JL=JL+1
18 IF (JL-N) 17, 17, 21
17 IF (JL-KL) 19, 18, 19
19 IF (JL-IL) 20, 18, 20
20 SUM1=SUM1+(ALFK(IL, JL)-ALFK(KL, JL)-ALFIK(IL, KL))*X(JL)
GOTO 18
21 AXL=ALFIK(IL, KL)+SUM1
AX=EXP(AXL/0.43429448)
WRITE (10, 22) IL, KL, AX
22 FORMAT (5H ALFA, 12, 12, 1H=, F12.7)
ALFIK(KL, IL)=AX
SUM2=SUM2+X(KL)/(AX*X(IL))
KL=KL+1
IF (KL-N) 23, 23, 24
24 DO 42 K=1, IL
42 SUM2=SUM2+ALFIK(IL, K)*X(K)/X(IL)
YYII=1.0/SUM2
DO 81 K=1, N
IF (K-IL) 71, 72, 72
71 V3=YYII*ALFIK(IL, K)*X(K)/X(IL)
GOTO 27
72 V3=X(K)*YYII/(ALFIK(K, IL)*X(IL))
YI(K)=V3
27 WRITE (10, 28) IL, K, X(K), K, V3
28 FORMAT (3H I=, 12, 4H X, 12, 1H=, F12.7, 4H Y, 12, 1H=, F12.7)
81 YI(K)=V3
IIL=0
57 IIL=IIL+1
IF (IIL-N) 62, 62, 29
62 KL=0
60 KL=KL+1
IF (KL-N) 58, 58, 57
58 IF (KL-IIL) 59, 60, 59
59 JL=0
SUM1=0.0
SUM2=0.0
55 JL=JL+1
IF (JL-N) 52, 52, 53
52 IF (JL-KL) 54, 55, 54
54 IF (JL-IIL) 56, 55, 56
56 YYI=YI(KL)/(YI(IIL)+YI(KL))
IF (YYI-XLFIK(IIL, KL)) 89, 89, 90

```

```

90  V4=(XLFK(IIL, KL) - TI(KL))/(1.0 - XLFK(IIL, KL))
    TIK=TI(KL) + V4*(1.0 - YI1)
    V3=(XLFK(KL, JL) - TI(KL))/XLFK(KL, JL)
    VV3=TI(KL)
    GOTO 91
89  V4=(XLFK(IIL, KL) - TI(IIL))/XLFK(IIL, KL)
    V4=V4*YI1
    TIK=TI(IIL) + V4
    V3=(XLFK(IIL, JL) - TI(IIL))/XLFK(IIL, JL)
    VV3=TI(IIL)
91  SUM1=SUM1 + (VV3 + V3 - TIK)*YI(JL)
    SUM2=SUM2 + (TI(JL) - TIK)*YI(JL)
    GOTO 55
53  TX=TIK + SUM1
    TX1=TIK + SUM2
    WRITE (10, 61) IIL, KL, TX, TX1
61  FORMAT (2H T, 12, 12, 1H =, 2F12.7)
    GOTO 60
    END
    FINISH

```

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсс Х. Х., Мариничев А. Н., Эйзен О. Г. Выбор метода обработки экспериментальных данных по равновесию жидкость—пар. — Ж. физ. химии, 1978, т. 52, вып. 7, с. 1817—1818.
2. Weatherford, R. W., van Winkle, M. Vapor-liquid equilibria of the quinary system hexane, methylcyclopentane, cyclohexane, benzene and toluene. — J. Chem. Eng. Data, 1970, v. 15, N 3, p. 386—390.
3. Hudson, J. H., van Winkle, M. Multicomponent vapor-liquid equilibria in systems of mixed positive and negative deviations. — J. Chem. Eng. Data, 1969, v. 14, N 3, p. 310—316.
4. Garret, G. R., van Winkle, M. Vapor-liquid equilibria of the ternary system acetone—chloroform—2,3-dimethylbutane. — J. Chem. Eng. Data, 1967, v. 14, N 3, p. 302—306.
5. Freshwater, D. C., Pike, K. A. Vapor-liquid equilibrium data for systems of acetone—methanol—*isopropanol*. — J. Chem. Eng. Data, 1967, v. 12, N 2, p. 179—183.
6. Нагата М. Расчет данных по равновесию жидкость—пар в бинарах и тройных смесях с помощью уравнения Вильсона. — Кагаку когаку, 1969, т. 33, № 3, с. 263—267. [Перевод ВИНТИ].
7. Жаров В. Т., Малегина Н. Д., Морачевский А. Г. Равновесие жидкость—пар в тройной системе метилэтилкетон—бензол—*изопропиловый спирт*. — Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, № 9, с. 2132—2134.
8. Кушнер Т. М., Кришталь Е. Л., Тацневская Г. И., Серафимов Л. А. Исследование и расчет фазового равновесия в системе муравьиная кислота—уксусная кислота—пропионовая кислота при атмосферном давлении. — Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 9, с. 2162—2167.
9. Аристович В. Ю., Лутугина Н. В., Маленко Ю. И., Морачевский А. Г. Исследование равновесия жидкость—пар и процессов ректификации в тройной системе вода—муравьиная кислота—уксусная кислота. — Ж. прикл. химии, 1960, т. 33, № 12, с. 2693—2698.
10. Рудаковская Т. С., Николаев Е. С., Мозжухин А. С., Серафимов Л. А. Расчет парожидкостного равновесия с использованием аппроксимирующих зависимостей для параметров уравнения Вильсона. — Теор. основы хим. технол., 1977, т. 11, № 3, с. 454—457.
11. Кушнер Т. М., Лебедева Т. Н., Тацневская Г. И., Серафимов Л. А. Равновесие жидкость—пар в системе вода—муравьиная кислота—уксусная кислота—пропионовая кислота при атмосферном давлении. — Ж. физ. химии, 1968, т. 42, № 5, с. 1104—1108.
12. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.—Л., 1966.
13. Сабылин И. И., Аристович В. Ю. Расчет равновесий жидкость—пар многокомпонентных систем. — Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, № 9, с. 2021—2027.



L. KUDRJA VTSEVA, R. TAHT, O. EISEN

**PALJUKOMPONENDILISTE SÜSTEEMIDE AURU — VEDELIKU  
TASAKAALU ARVUTAMINE**

Artiklis on esitatud meetod, mida saab rakendada paljukomponendiliste süsteemide puhul, mille kaksiksüsteemide suhtelise lenduvuse sõltuvus lahuse koostisest on lähedane lineaarsele. Nimetatud meetodil arvutatud auru koostist ja keemistemperatuuri (aururõhku) on võrreldud katseandmetega ja Wilsoni meetodil arvutatud tulemustega.

L. KUDRJA WZEWA, R. TÄHT, O. EISEN

**BERECHNUNG DES GLEICHGEWICHTES VON DAMPF—FLÜSSIGKEIT  
IN MEHRSTOFFSYSTEMEN**

Das im Artikel dargelegte Verfahren eignet sich besonders für die Berechnung der Gleichgewichtsdaten von Mehrstoffsystemen, deren binäre Systeme eine lineare Abhängigkeit der relativen Flüchtigkeit von der Zusammensetzung der Lösung zeigen. Das Verfahren ist am Literaturmaterial geprüft und mit dem Wilson-Verfahren verglichen worden.