

139. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen6. Mitteilung¹⁾**Dampfdrücke, Dichten, thermodynamische Mischungsfunktionen und Brechungsindices des binären Systems Methanol-Diäthyläther bei 25°**von **H. Arm** und **D. Bankay**

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie an der Universität Bern

(29. V. 68)

Summary. The total vapor pressures, the heats of mixing, and the refractive indices of the system methanol-diethyl ether were measured at 25°C. The density was used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, entropy functions, and excess volumes were calculated.

Am System Methanol (Me)-Diäthyläther (Ä) wurden bei 25° die Totaldampfdrücke P , die Mischungswärmen \bar{H}^E und die Dichten d_4^{25} in Abhängigkeit vom Molenbruch des Äthers $x_{\text{Ä}}$ gemessen; daraus wurden die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien (\bar{G}^E), Entropieterme ($T \cdot \bar{S}^E$) und Zusatzvolumina (\bar{V}^E) bei dieser Temperatur berechnet.

1. *Verwendete Substanzen.* – 1.1. *Methanol:* In 21 Methylalkohol absolut, acetonfrei (FLUKA AG) wurden 25 g Na aufgelöst. Dann wurde über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit: $\geq 99,8\%$ (Gas-Chromatographie).

1.2. *Diäthyläther* (Ph. H. V.-Qualität) wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid unter Zusatz von Natriumdraht wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit $\geq 99,9\%$.

2. *Mess- und Rechenmethoden:* s. 4. Mitteilung [2]. Bei den Dampfdruckmessungen (Kolonne 6 der Tabelle) wurde jeweils der Molenbruch $x_{\text{Ä}}$ mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die auf Grund der gemessenen Dichten d_4^{25} (Kol. 3) erstellt worden war: Genauigkeit der Bestimmung von $x_{\text{Ä}}$: $\pm 0,004$. Die Brechungsindices n_D^{25} (Kol. 5) waren zur Konzentrationsbestimmung ungeeignet, da die $n_D^{25} \cdot x_{\text{Ä}}$ -Kurve bei hohen $x_{\text{Ä}}$ -Werten zu flach verläuft. Die Mischungswärmen (Kol. 12 und Fig. 2) wurden direkt bestimmt.

Es gelten die Beziehungen: Mittleres Molvolumen der Mischung $\bar{V} = V/(n_{\text{Me}} + n_{\text{Ä}}) = [x_{\text{Ä}} M_{\text{Ä}} + (1 - x_{\text{Ä}}) M_{\text{Me}}] / d_4^{25}$ (V = Volumen der Mischung, n_i = Molzahl, M_i = Molekulargewicht der Komponente i). Mittleres Zusatzmolvolumen (Kol. 4 und Fig. 3): $\bar{V}^E = \bar{V} - \bar{V}_{id}$, mit $\bar{V}_{id} = V_{\text{Ä}} \times x_{\text{Ä}} + \bar{V}_{\text{Me}} \cdot x_{\text{Me}}$ (\bar{V}_{id} = mittleres Molvolumen der idealen Bezugsmischung; V_i = Molvolumen der reinen Komponente i).

Während in den Figuren 1 bis 3 unter anderem die direkt bestimmten experimentellen Werte eingezeichnet sind, enthält die Tabelle interpolierte Werte für äquidistante Molenbruchschrte.

¹⁾ 5. Mitteilung [1].

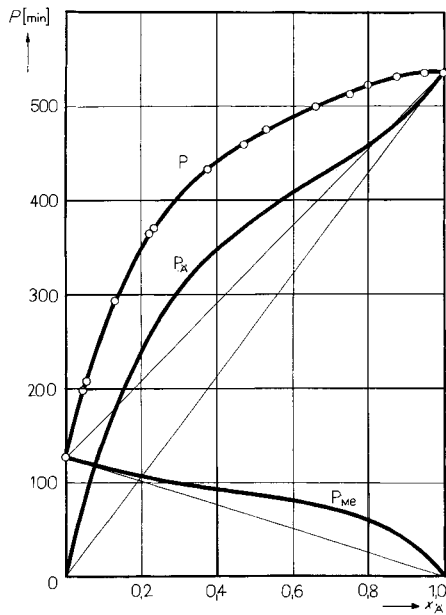


Fig. 1. Totaldampfdrücke P und Partialdrücke p des Systems Me-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{\text{Ä}}$

Statt $P[\text{min}]$ lies $P[\text{mm}]$

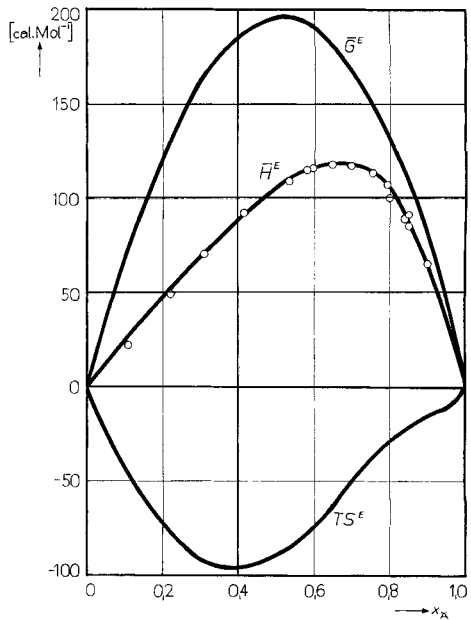


Fig. 2. Mischungswärmen \bar{H}^E , mittlere molare freie Zusatzenthalpien \bar{G}^E und Entropieterme $T \cdot \bar{S}^E$ des Systems Me-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{\text{Ä}}$

Statt $T\bar{S}^E$ lies $T\bar{S}^E$

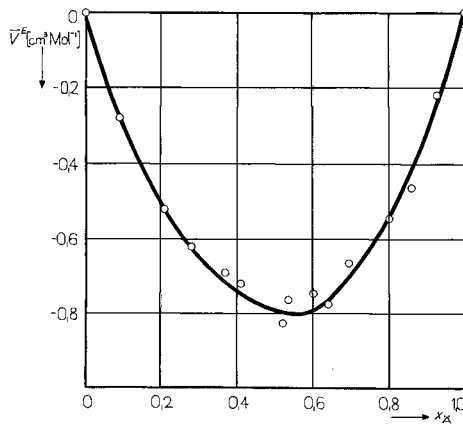


Fig. 3. Mittlere molare Zusatzvolumina \bar{V}^E des Systems Me-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{\text{Ä}}$

Herrn Prof. SIGNER danken wir für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel. Die Messungen wurden zum Teil durch Fräulein Kathrin STRUB und Herrn M. WÄLTI ausgeführt.

System *Methanol-Diäthyläther* bei 25°: *Interpolierte Kennwerte für äquidistante Molbruchschritte von 0,05*

x_A = Molbruch des Diäthyläthers, x_{Me} = Molbruch des Methanols, d_4^{25} = Dichte in $[g \cdot cm^{-3}]$, \bar{V}^E = mittleres Zusatz-Molvolumen in $[cm^3 \cdot Mol^{-1}]$, n_D^{25} = Brechungsindex, P = Totdampfdruck in [Torr], p_A bzw. p_{Me} : durch graphische Integration [3] aus dem Totdampfdruck gewonnene Partialdrücke in [Torr], f_A bzw. f_{Me} : Aktivitätskoeffizienten, \bar{G}^E = mittlere molare freie Zusatzenthalpie in $[cal. Mol^{-1}]$, H^E = Mischungswärme in $[cal. Mol^{-1}]$, $T \cdot S^E$ = Entropieterm in $[cal. Mol^{-1}]$.

x_A	x_{Me}	d_4^{25} $\pm 0,0003$	\bar{V}^E $\pm 0,03$	n_D^{25} $\pm 0,0003$	P $\pm 1*$	p_A $\pm 1*$	p_{Me} $\pm 1*$	f_A $\pm 0,05$	f_{Me} $\pm 0,05$	\bar{G}^E ± 4	H^E ± 3	$T \cdot S^E$ ± 7
0,00	1,00	0,7867	0	1,3263	127,04	0	127,04	3,37	1,00	0	0	0
0,05	0,95	0,7803	-0,17	1,3297	203	82	121	3,02	1,00	35	12	-23
0,10	0,90	0,7741	-0,31	1,3327	263	147	116	2,72	1,01	66	24	-42
0,15	0,85	0,7684	-0,42	1,3355	311	200	111	2,46	1,03	94	35	-59
0,20	0,80	0,7630	-0,51	1,3378	350	243	107	2,25	1,05	119	47	-72
0,25	0,75	0,7580	-0,58	1,3398	380	277	103	2,06	1,08	142	58	-84
0,30	0,70	0,7532	-0,65	1,3414	406	307	99	1,89	1,12	161	69	-92
0,35	0,65	0,7490	-0,70	1,3429	424	327	97	1,75	1,17	175	79	-96
0,40	0,60	0,7451	-0,74	1,3440	441	348	93	1,62	1,22	184	88	-96
0,45	0,55	0,7414	-0,77	1,3450	455	365	90	1,50	1,28	191	97	-94
0,50	0,50	0,7380	-0,79	1,3458	467	380	87	1,41	1,36	195	105	-90
0,55	0,45	0,7345	-0,80	1,3465	479	395	84	1,33	1,47	195	112	-83
0,60	0,40	0,7313	-0,79	1,3472	488	407	81	1,25	1,60	191	117	-74
0,65	0,35	0,7280	-0,75	1,3478	498	420	78	1,18	1,75	181	118	-63
0,70	0,30	0,7250	-0,69	1,3482	507	434	73	1,14	1,92	168	118	-50
0,75	0,25	0,7219	-0,63	1,3486	515	447	68	1,10	2,13	153	115	-38
0,80	0,20	0,7191	-0,54	1,3488	523	462	61	1,06	2,44	133	106	-27
0,85	0,15	0,7162	-0,44	1,3490	529	475	54	1,03	2,84	109	88	-21
0,90	0,10	0,7134	-0,33	1,3491	534	489	45	1,01	3,46	80	64	-16
0,95	0,05	0,7105	-0,18	1,3492	536	509	27	1,00	4,50	46	34	-12
1,00	0,00	0,7078	0	1,3492	535,90	535,90	0	1,00	5,94	0	0	0

*) reine Komponente: $\pm 0,05$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ARM *et al.*, *Helv.* 50, 1013 (1967).
- [2] H. ARM *et al.*, *Helv.* 49, 2598 (1966).
- [3] CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 22, 541 (1939).