

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH für die Problemstellung, ihm und Prof. J. D. DUNITZ für die Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit danken. Für die Ausführung standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] «Internat. Tables for X-Ray Crystallography», Vol. III, 202, 211, 212, Kynoch Press, Birmingham, 1962.  
 [2] *Op. cit.* [1], vol. III, p. 216.  
 [3] G. G. MESSMER & E. L. AMMA, *Inorg. Chemistry* 5, 1775 (1966).  
 [4] G. G. MESSMER & E. L. AMMA, *Inorg. Chemistry* 6, 725 (1967).  
 [5] I. LINDQVIST, *Acta cryst.* 10, 29 (1957).  
 [6] I. LINDQVIST & B. STRANDBERG, *Acta cryst.* 10, 173 (1957).  
 [7] N. C. BAENZIGER *et al.*, *Inorg. Chemistry* 5, 1399 (1966); A. T. MCPHAIL & G. A. SIM, *J. chem. Soc. B*, 1966, 112; F. S. MATHews & W. N. LIPSCOMB, *J. physic. Chemistry* 63, 845 (1959).  
 [8] P. F. LINDLEY & P. WOODWARD, *J. chem. Soc. A*, 1966, 123.  
 [9] R. G. GILLESPIE, *J. chem. Educ.* 40, 295 (1963).  
 [10] W. R. BUSING & H. A. LEVY, *Acta cryst.* 17, 142 (1964).  
 [11] N. A. BAILEY *et al.*, *Chem. Commun.* 1965, 237, 296, s. hierzu F. A. COTTON & G. WILKINSON, «Advanced Inorganic Chemistry», p. 1024, Interscience Publ. New York und London 1966.

## 27. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

7. Mitteilung<sup>1)</sup>

## Dampfdrücke, Dichten und thermodynamische Mischungsfunktionen des binären Systems Cyclohexan-Tetrahydrofuran bei 25°

von H. Arm und D. Bánkay

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

(3. XII. 68)

*Summary.* The total vapor pressures and the heats of mixing of the system cyclohexane-tetrahydrofuran 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 Cyclohexan (C) – Tetrahydrofuran (THF) wurden bei 25° die Totaldampfdrücke  $P$ , die Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  und die Dichten  $d_4^{25}$  in Abhängigkeit von Molenbruch des Tetrahydrofurans  $x_{\text{THF}}$  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. *Cyclohexan purissimum p. a.*, benzolfrei für UV.-Spektroskopie (FLUKA AG), wurde über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,95\%$  (Gas-Chromatographie).

1.2. *Tetrahydrofuran:* 2 kg THF *purum* (FLUKA AG) wurden 5 Std. unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid gekocht und wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit:  $\geq 99,9\%$ .

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung [1].

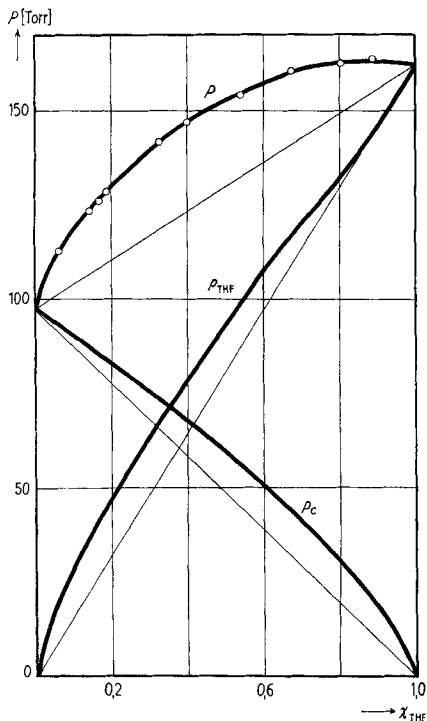


Fig. 1. Totaldampfdrücke  $P$  und Partialdrücke  $p$  des Systems C-THF bei  $25^\circ$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{THF}}$

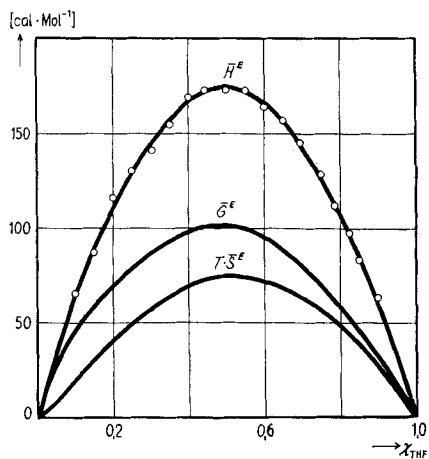


Fig. 2. Mischungswärmen  $\bar{H}^E$ , mittlere molare freie Zusatzenthalpien  $\bar{G}^E$  und Entropieterme  $T \cdot \bar{S}^E$  des Systems C-THF bei  $25^\circ$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{THF}}$

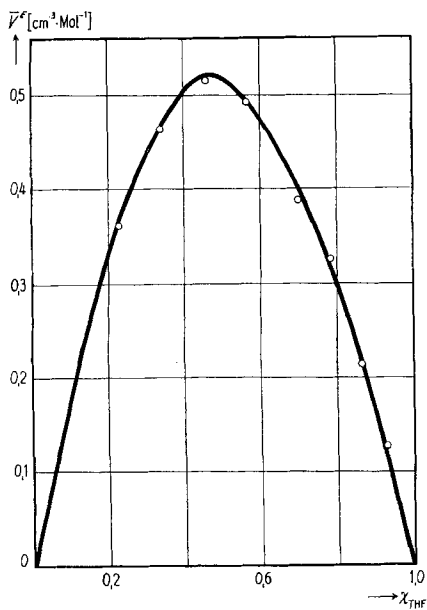


Fig. 3. Mittlere molare Zusatzvolumina  $\bar{V}^E$  des Systems C-THF bei  $25^\circ$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{THF}}$

2. Mess- und Rechenmethoden: s. 4. [2] und 6. Mitteilung [1]. Bei den Dampfdruckmessungen (Kolonne 5 der Tabelle) wurden die Molenbrüche  $x_{\text{THF}}$  mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die auf Grund der gemessenen Dichten (Kol. 3) erstellt worden war. Genauigkeit der Bestimmung von  $x_{\text{THF}}$ :  $\pm 0,002$ .

Während die Tabelle interpolierte Werte für äquidistante Molenbruchschritte enthält, sind in den Figuren 1-3 für die Totaldampfdrücke  $P$ , die Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  und die mittleren Zusatz-Molvolumina  $\bar{V}^E$  die experimentell bestimmten Werte eingezeichnet.

System Cyclohexan-Tetrahydrofuran bei 25°: Interpolierte Kennwerte für äquidistante Molenbruchschritte von 0,05

$x_{\text{THF}}$	$x_{\text{C}}$	$d_4^{25}$ $\pm 0,0002$	$\bar{V}^E$ $\pm 0,01$	$P$ $\pm 0,5^*$	$p_{\text{THF}}$ $\pm 0,5^*$	$p_{\text{C}}$ $\pm 0,5^*$	$f_{\text{THF}}$ $\pm 0,02$	$f_{\text{C}}$ $\pm 0,02^{**}$	$\bar{G}^E$ $\pm 5$	$\bar{H}^E$ $\pm 5$	$T \cdot \bar{S}^E$ $\pm 10$
0,00	1,00	0,7737	0	97,59	0	97,59	2,95	1,00	0	0	0
0,05	0,95	0,7772	0,09	111,2	18,5	92,7	2,29	1,01	30	35	5
0,10	0,90	0,7808	0,18	118,7	28,6	90,1	1,77	1,02	46	66	20
0,15	0,85	0,7845	0,26	124,8	38,0	86,8	1,55	1,04	58	90	32
0,20	0,80	0,7884	0,33	130,0	46,8	83,2	1,44	1,06	69	111	42
0,25	0,75	0,7924	0,39	134,9	55,6	79,3	1,37	1,07	78	128	50
0,30	0,70	0,7967	0,44	139,4	64,2	75,2	1,32	1,10	87	143	56
0,35	0,65	0,8012	0,47	143,5	72,5	71,0	1,27	1,12	94	155	61
0,40	0,60	0,8058	0,50	146,9	79,7	67,2	1,23	1,15	98	165	67
0,45	0,55	0,8107	0,52	150,0	86,6	63,4	1,19	1,18	100	173	73
0,50	0,50	0,8158	0,52	152,8	93,7	59,1	1,16	1,22	102	176	74
0,55	0,45	0,8213	0,50	155,2	100,2	55,0	1,13	1,26	100	173	73
0,60	0,40	0,8271	0,47	157,4	106,7	50,7	1,10	1,30	96	167	71
0,65	0,35	0,8330	0,44	159,2	113,0	46,2	1,07	1,35	88	157	69
0,70	0,30	0,8391	0,40	160,7	119,3	41,4	1,05	1,41	81	143	62
0,75	0,25	0,8454	0,36	161,8	124,7	37,1	1,03	1,48	70	127	57
0,80	0,20	0,8521	0,30	162,4	131,3	31,1	1,02	1,55	59	108	49
0,85	0,15	0,8591	0,24	162,8	137,7	25,1	1,01	1,62	46	86	40
0,90	0,10	0,8665	0,17	162,8	146,5	16,3	1,00	1,70	33	60	27
0,95	0,05	0,8742	0,09	162,4	153,9	8,5	1,00	1,80	17	32	15
1,00	0,00	0,8822	0	162,02	162,02	0	1,00	1,90	0	0	0

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

\*\*) bei  $x \rightarrow 1$ :  $\pm 0,1$

$x_{\text{THF}}$  = Molenbruch des Tetrahydrofurans,  $x_{\text{C}}$  = Molenbruch des Cyclohexans,  $d_4^{25}$  = Dichte in  $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ ,  $\bar{V}^E$  = mittleres Zusatz-Molvolumen in  $[\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $P$  = Totaldampfdruck in [Torr],  $p_{\text{THF}}$  bzw.  $p_{\text{C}}$ : durch graphische Integration [3] aus dem Totaldampfdruck gewonnene Partialdrücke in [Torr],  $f_{\text{THF}}$  bzw.  $f_{\text{C}}$ : Aktivitätskoeffizienten,  $\bar{G}^E$  = mittlere molare freie Zusatzenthalpie in  $[\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $\bar{H}^E$  = Mischungswärme in  $[\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ ,  $T \cdot \bar{S}^E$  = Entropieterme in  $[\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ , alles bezogen auf die Messtemperatur von 25°.

Herrn Prof. SIGNER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Sie wurde durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, ermöglicht. Die Messungen verdanken wir zum Teil Fräulein KATHRIN STRUB.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ARM *et al.*, *Helv.* 51, 1243 (1968).
- [2] H. ARM *et al.*, *Helv.* 49, 2598 (1966).
- [3] CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 22, 541 (1939).