

Zur Kenntnis des Gleichgewichts Dampf-Flüssigkeit im System Cyclohexanon-Cyclohexanol bei 30, 100 und 300 Torr¹⁾

Von K. ENGELMANN und H.-J. BITTRICH

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei 30, 100 und 300 Torr werden Meßergebnisse von Gleichgewichtsdaten Flüssigkeit-Dampf im System Cyclohexanon-Cyclohexanol angegeben, die keine thermodynamische Konsistenz zeigen. Am Beispiel der Ergebnisse bei 30 Torr werden die Werte nach der Methode von BROUGHTON und BREARLY verbessert und eine Beziehung von CHAO zur Wiedergabe angewandt. Es zeigt sich, daß das System Cyclohexanon-Cyclohexanol im Bereich hoher Cyclohexanon-Konzentrationen einen azeotropen Punkt besitzen könnte, zumindest sich die Gleichgewichtskurve $x_1^V = F(x_1^L)$ der Diagonalen $x_1^V = x_1^L$ sehr stark anschmiegt, so daß reines Cyclohexanon durch Rektifikation — wenn überhaupt — nur mit großem Aufwand zu erhalten wäre.

Einleitung

Kenntnisse der chemischen Thermodynamik eines Systems sind zur Auslegung von Rektifikationsanlagen erforderlich. So wurde zur Dimensionierung einer technischen Rektifikationskolonne das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf im System Cyclohexanon-Cyclohexanol gemessen. Dieses System ist wirtschaftlich bedeutend, und in der Literatur finden sich nur wenige Veröffentlichungen der Gleichgewichtsdaten. COVA²⁾ untersuchte das ternäre System Cyclohexanon-Cyclohexanol-Phenol bei 90 Torr und teilte in diesem Zusammenhang Gleichgewichtsmessungen Flüssigkeit-Dampf im binären System Cyclohexanon-Cyclohexanol bei 100 Torr mit. HENNINGS und v. WEBER³⁾ haben das Destillationsverhalten dieses Systems bei 80° und bei 160° untersucht und SUSSAREW und LYSLOWA⁴⁾ geben im Zusammenhang mit dem System Cyclohexan-

¹⁾ Unter Verwendung der Diplomarbeit von K. ENGELMANN, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, 1960.

²⁾ D. R. COVA, *J. of Chem. and Engng. Data* **5** (3), 282 (1960).

³⁾ P. HENNINGS u. U. v. WEBER, „Die Sättigungsdampfdrucke, die Verdampfungswärmen und das Destillationsverhalten des Stoffpaares Cyclohexanon-Cyclohexanol“, Privatmitteilung.

⁴⁾ M. P. SUSSAREW u. R. W. LYSLOWA, *Ž. prikl. Chim.*, Moskva, Leningrad **33**, 2786 (1960).

Cyclohexanol-Cyclohexanon Werte der $t - x^L$ -Kurve des Systems Cyclohexanon-Cyclohexanol an. Die Meinungen über das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht dieses Systems sind noch geteilt, besonders ist die Frage nach einem azeotropen Punkt noch nicht sicher zu beantworten. Während die vorliegenden Messungen und auch die Resultate einer großtechnischen Kolonne auf einen azeotropen Punkt zu deuten scheinen, findet sich bei COVA und HENNINGS und v. WEBER kein Hinweis hierfür.

Ausgangsstoffe

Cyclohexanol rein des VEB Laborchemie Apolda wurde mit Ätzkali getrocknet und rektifiziert. Bei 751 Torr wurde die Fraktion von 160 °C aufgefangen. Cyclohexanol ist eine farblose, ölige, sehr hygroskopische Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geruch.

| | gefunden | Literaturwerte |
|----------------------------|----------|---|
| Siedepunkt °C | 160,5 | 160,5 ⁵⁾ ; 160,7 ⁴⁾ ; 160,8 ³⁾ ; 160,8 ⁶⁾ ; 161 ⁷⁾ 161 ⁸⁾ ; 161,1 ⁹⁾ ; 160,8/161,1/161,3 ¹⁰⁾ |
| Brechungsindex bei 25°C | 1,46480 | 1,4645 ²⁾ ; 1,4646 ³⁾ ; 1,46477 ¹⁰⁾ ; 1,4648 ⁴⁾ |

Cyclohexanon reinst des VEB(K) Feinchemie Eisenach wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert. Bei 760 Torr wurde die Fraktion bei 155,5 °C herausgeschnitten und anschließend im Vakuum rektifiziert. Cyclohexanon ist eine farblose Flüssigkeit von ketonartigem Geruch, die sich beim Stehen und beim Erhitzen durch Kondensationsprodukte schwach gelblich färbt.

| | gefunden | Literaturwerte |
|----------------------------|----------|--|
| Siedepunkt °C | 155,5 | 155 ⁵⁾ ; 155 ⁷⁾ ; 155,6 ⁸⁾ ; 155,65 ³⁾ 155,65 ⁹⁾ ; 155,7 ⁶⁾ ; 155,7 ¹⁾ ; 155,65/155,7 ¹⁰⁾ |
| Brechungsindex bei 25°C | 1,44880 | 1,4484 ²⁾ ; 1,4486 ³⁾ |

⁵⁾ F. GLASER u. H. RÜLAND, *Chemie-Ing.-Techn.* **29**, 772 (1957).

⁶⁾ L. H. v. VOGEL, „*Chemiker-Kalender*“, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

⁷⁾ „*Dictionary of Organic Compounds*“, Vol. 1, New York 1953.

⁸⁾ D. R. STULL, *Ind. Engng. Chem.* **39**, 517 (1947).

⁹⁾ A. WEISSBERGER, „*Technique of Organic Chemistry*“, Vol. III, „*Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purifikation*“, New York, London 1955.

¹⁰⁾ J. TIMMERMANS, „*Physico-Chemical Constants of Pure organic Compounds*“, New York 1950.

Meßmethodik und Gang der Messung

Die Messung der Phasengleichgewichte Flüssigkeit-Dampf¹¹⁾ erfolgte nach der dynamischen Methode mittels einer Umlaufapparatur von RÖCK und SIEG¹²⁾, wobei die Siedetemperatur unter Verwendung eines Platin-Widerstandsthermometers gemessen wurde. Zur Druckregelung wurde eine modifizierte Anordnung nach BRANDT und RÖCK¹³⁾ verwendet. Analysiert wurden die Proben mittels eines Eintauchrefraktometers mit heizbaren Prismen.

Zur Prüfung der Umlaufapparatur, der Temperaturmessung und des Manostaten einschließlich der Druckmessung, wurde die Dampfdruckkurve des Cyclohexanols aufgenommen und mit den Literaturwerten⁸⁾ verglichen. Es ergab sich in dem in Frage kommenden Druckbereich befriedigende Übereinstimmung. Bei der Gleichgewichtsmessung wurde die Umlaufapparatur mit reinem Cyclohexanon gefüllt und die entnommene Probemenge durch Cyclohexanol ersetzt u. v. v. ; so wurden Punkte im Bereich eins bis null der Cyclohexanon-Molenbrüche vermessen. Die Messung wurde so vorgenommen, daß nach dem Zusetzen des Cyclohexanols zunächst bis zur Temperaturkonstanz gefahren, dabei ständig die Temperatur der Temperierflüssigkeit nachgestellt und die Heizung etwas variiert wurde, so daß bei gleichmäßigem Sieden bei nahezu konstanter Folge von etwa 1–2 Tropfen pro Sekunde gearbeitet wurde. Nach der Erfahrung wurde der Kreislauf, nachdem die Siedetemperatur konstant war, im Gebiet hoher Anonkonzentration noch drei Stunden lang, im mittleren Konzentrationsbereich kürzere Zeit, mindestens aber ein- einhalb Stunden lang, fortgesetzt.

Ergebnisse

In den Tab. 1, 2 und 3 werden die gemessenen Dampf- und Flüssigkeitskonzentrationen und die Gleichgewichtstemperaturen für die betreffenden Drücke aufgeführt. Die entsprechenden Siedekurven wurden graphisch ausgeglichen und die Aktivitätskoeffizienten berechnet:

$$f_1 = x_1^v P / x_1^l P_{0,1} \quad (1)$$

Der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten spiegelte die GIBBS-DUHEM-Gleichung nur unbefriedigend wider und die Anwendung des REDLICH-KISTERSchen Konsistenzkriteriums ergab keine befriedigenden Resultate.

¹¹⁾ K. ENGELMANN, M. STEINBRECHER u. H. J. BITTRICH, Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg **3**, 311 (1960/61).

¹²⁾ H. RÖCK, „Destillation im Laboratorium. Extraktive und azeotrope Destillation“, Darmstadt 1960.

¹³⁾ H. BRANDT u. H. RÖCK, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 511 (1953).

Fehlerquellen könnten sein: das unterschiedliche Viskositätsverhalten beider Komponenten und eine damit verbundene ungenügende Durchmischung des zurückfließenden Kondensats mit dem Sumpf, die höheren Ansprüchen nicht genügende refraktometrische Analysenmethode des Systems, Kondensation des Anons zu Cyclohexylidencyclohexanon, wobei die Wasserabspaltung eine zusätzliche Verunreinigung bedingt, eventuell auch Partialkondensation bzw. Totalverdampfung. Die Werte für 30 Torr schienen geeignet, einer weiteren Betrachtung unterworfen zu werden,

Tabelle 1
Experimentelle Daten des Systems
Cyclohexanon-Cyclohexanol
bei 30 Torr

| Siede- temperatur t °C | Molenbruch Cyclohexanon | |
|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| | in der Flüssigkeit x_1^L | im Dampf x_1^V |
| 80,80 | 0,000 | 0,000 |
| 78,10 | 0,051 | 0,218 |
| 77,45 | 0,078 | 0,231 |
| 76,90 | 0,100 | 0,295 |
| 75,25 | 0,162 | 0,382 |
| 73,90 | 0,232 | 0,452 |
| 72,85 | 0,276 | 0,520 |
| 72,25 | 0,330 | 0,566 |
| 72,00 | 0,336 | 0,556 |
| 71,55 | 0,354 | 0,608 |
| 70,75 | 0,385 | 0,634 |
| 70,25 | 0,430 | 0,655 |
| 69,70 | 0,443 | 0,674 |
| 69,10 | 0,492 | 0,696 |
| 68,65 | 0,523 | 0,713 |
| 68,30 | 0,536 | 0,729 |
| 67,75 | 0,617 | 0,751 |
| 67,10 | 0,673 | 0,768 |
| 66,85 | 0,688 | 0,770 |
| 66,60 | 0,706 | 0,778 |
| 66,40 | 0,726 | 0,796 |
| 65,70 | 0,774 | 0,810 |
| 65,50 | 0,790 | 0,828 |
| 65,45 | 0,804 | 0,819 |
| 65,15 | 0,824 | 0,834 |
| 65,05 | 0,862 | 0,870 |
| 62,80 | 1,000 | 1,000 |
| 62,90 ³⁾ | 1,000 | 1,000 |

Tabelle 2
Experimentelle Daten des Systems
Cyclohexanon-Cyclohexanol
bei 100 Torr

| Siede- temperatur t °C | Molenbruch Cyclohexanon | |
|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| | in der Flüssigkeit x_1^L | im Dampf x_1^V |
| 104,75 | 0,000 | 0,000 |
| 103,75 | 0,037 | 0,100 |
| 103,15 | 0,069 | 0,156 |
| 102,45 | 0,101 | 0,208 |
| 101,95 | 0,124 | 0,249 |
| 101,25 | 0,157 | 0,287 |
| 100,50 | 0,197 | 0,337 |
| 99,70 | 0,246 | 0,375 |
| 98,95 | 0,297 | 0,436 |
| 98,15 | 0,357 | 0,482 |
| 97,60 | 0,405 | 0,516 |
| 97,00 | 0,419 | 0,545 |
| 96,40 | 0,474 | 0,574 |
| 95,95 | 0,502 | 0,586 |
| 95,25 | 0,569 | 0,617 |
| 94,65 | 0,615 | 0,668 |
| 93,85 | 0,651 | 0,715 |
| 92,95 | 0,710 | 0,760 |
| 92,65 | 0,750 | 0,770 |
| 91,90 | 0,786 | 0,804 |
| 91,75 | 0,815 | 0,812 |
| 91,65 | 0,827 | 0,837 |
| 91,35 | 0,846 | 0,833 |
| 91,05 | 0,868 | 0,842 |
| 90,40 ⁷⁾ | 1,000 | 1,000 |
| 91,45 ⁸⁾ | 1,000 | 1,000 |

da hier eine Zersetzung des Anons fast ausgeschlossen scheint und eine Realgaskorrektur nicht erforderlich sein dürfte.

Tabelle 3
Experimentelle Daten des Systems
Cyclohexanon-Cyclohexanol
bei 300 Torr

| Siede- temperatur t °C | Molenbruch Cyclohexanon | |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| | in der Flüssigkeit x_1^L | im Dampf x_1^V |
| 131,70 | 0,000 | 0,000 |
| 130,20 | 0,075 | 0,106 |
| 129,85 | 0,115 | 0,178 |
| 129,10 | 0,159 | 0,242 |
| 128,50 | 0,221 | 0,293 |
| 127,95 | 0,265 | 0,336 |
| 127,40 | 0,312 | 0,384 |
| 126,50 | 0,385 | 0,451 |
| 125,70 | 0,534 | 0,513 |
| 125,30 | 0,489 | 0,551 |
| 124,75 | 0,541 | 0,592 |
| 124,20 | 0,580 | 0,625 |
| 123,70 | 0,634 | 0,664 |
| 122,85 | 0,700 | 0,723 |
| 121,85 | 0,770 | 0,774 |
| 120,70 | 0,860 | 0,881 |
| 120,50 | 0,902 | 0,881 |
| 119,60 | 0,924 | 0,942 |
| 122,60 ⁷⁾ | 1,000 | 1,000 |
| 123,10 ⁸⁾ | 1,000 | 1,000 |

Nach der Beziehung

$$\lg \frac{f_1}{f_2} = \lg (x_2^L \cdot x_1^V) / (x_2^V \cdot x_1^L) - \lg \frac{P_{01}}{P_{02}} \quad (2)$$

oder

$$\lg Z_{12} = \lg \alpha_{12} - \lg \alpha_{12}^0$$

wurden die $\lg Z_{12}$ -Werte errechnet und daraus $(T \lg Z_{12})_b$ gebildet. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten wurden nach einer Beziehung von HENNINGS und v. WEBER³⁾ berechnet. Nach BROUGHTON und BREARLY¹⁴⁾ geht man von der GIBS-DUHEM-Gleichung aus, die exakt für konstante Temperatur und konstanten Druck gilt, vernachlässigt die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und nimmt an, daß das Produkt $T \lg f$ temperaturunabhängig ist; man erhält

$$\int_0^1 T \lg Z_{12} dx_1^L = 0. \quad (3)$$

Ferner kann man aus (1) und (2) folgende Beziehung ableiten, indem man den Destillationsfaktor s einführt:

$$(T \lg Z_{12})_k = 1/s (T \lg Z_{12})_b + [(1-s)/s] T \lg \alpha_{12}^0, \quad (4)$$

wobei die korrigierte relative Flüchtigkeit mit der beobachteten nach der Beziehung

$$(\alpha_{12})_k = \alpha_b^{1/s}$$

zusammenhängt. Unter der Annahme $T \lg \alpha_{12}^0 = \text{const}$ ergibt sich aus (4) unter Verwendung von (3) durch Integration:

$$\int_0^1 (T \lg Z_{12})_k dx_1^L = (1/s) \int_0^1 (T \lg Z_{12})_b dx_1^L + [(1-s)/s] T \lg \alpha_{12}^0 = 0. \quad (5)$$

¹⁴⁾ D. B. BROUGHTON u. C. S. BREARLY, Ind. Engng. Chem. **47**, 838 (1955).

Die Werte $(T \lg Z_{12})_b$ wurden gegen x_1^L aufgetragen und graphisch das zweite Integral von (5) ermittelt. Gleichfalls wurden die Werte $T \lg \alpha_{12}^0$ berechnet, um aus (5) den Destillationsfaktor erhalten zu können:

$$s = 1 + \frac{\int_0^1 (T \lg Z_{12})_b dx_1^L}{T \lg \alpha_{12}^0}.$$

Nach (4) erhält man damit die Werte $(T \lg Z_{12})_k$ und $\lg (f_1/f_2)$ in Abhängigkeit von x_1^L . Da sich für $T \lg \alpha_{12}^0$ keine konstanten Werte ergaben, wurde der Destillationsfaktor für jeden betrachteten Molenbruch berechnet und berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind in Tab. 4 angegeben. REDLICH und KISTER¹⁵⁾ schlugen für isotherme Bedingungen folgende Reihenentwicklung vor ($x_1 = x_1^L$; $x_2 = x_2^L$):

$$Q \equiv \frac{\Delta \bar{G}^E}{2,3 RT} = x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots]. \quad (6)$$

Daraus ergibt sich

$$\lg (f_1/f_2) = B(x_2 - x_1) + C(6 x_1 x_2 - 1) + D(x_2 - x_1)(1 - 8 x_1 x_2) + \dots \quad (7)$$

und

$$\int_0^1 \lg (f_1/f_2) dx_1 = 0. \quad (8)$$

HERINGTON¹⁶⁾ hat festgestellt, daß dieses Integral für isobare Bedingungen nicht null zu sein braucht, sondern

$$\int_0^1 \lg (f_1/f_2) dx_1 = a \quad (9)$$

gilt (in der Regel: $a \neq 0$).

CHAO¹⁷⁾ stellte damit folgende Reihe auf:

$$\lg (f_1/f_2) = a + b(x_2 - x_1) + c(6 x_1 x_2 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8 x_1 x_2) + \dots \quad (10)$$

Kombiniert man die Gleichungen (6) und (10), so erhält man die Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten:

$$\begin{aligned} \lg f_1 &= x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots] \\ &+ x_2 [a + b(x_2 - x_1) + c(6 x_1 x_2 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8 x_1 x_2) + \dots] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \lg f_2 &= x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots] \\ &- x_1 [a + b(x_2 - x_1) + c(6 x_1 x_2 - 1) + \\ &+ d(x_2 - x_1)(1 - 8 x_1 x_2) + \dots]. \end{aligned} \quad (12)$$

¹⁵⁾ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

¹⁶⁾ E. F. G. HERINGTON, J. Inst. Petrol. **37**, 457 (1951).

¹⁷⁾ K. C. CHAO, Ind. Engng. Chem. **51**, 93 (1959).

Tabelle 4
Modifikation von $\lg(f_1/f_2)$

| x_1^+ | x_2^+ | $\lg \alpha_{12}$ | T | $\lg P_1$ | $\lg P_{02}$ | $\lg \alpha_{12}^0$ | $T(\lg Z)_b$ | s | $(T \lg Z)_k$ | $\lg(f_1/f_2)_k$ |
|---------|---------|-------------------|--------|-----------|--------------|---------------------|--------------|--------|---------------|------------------|
| 0,05 | 0,186 | 0,63764 | 351,60 | 1,77432 | 1,42849 | 0,34583 | 102,60040 | 0,7993 | 158,89557 | 0,45192 |
| 0,10 | 0,281 | 0,54622 | 350,40 | 1,75252 | 1,40035 | 0,35217 | 67,99512 | 0,8023 | 115,15497 | 0,32864 |
| 0,15 | 0,355 | 0,49401 | 348,82 | 1,72349 | 1,36280 | 0,36069 | 46,50468 | 0,8061 | 87,94778 | 0,25213 |
| 0,20 | 0,422 | 0,46544 | 347,70 | 1,70276 | 1,33598 | 0,36678 | 34,30408 | 0,8087 | 72,59389 | 0,20878 |
| 0,25 | 0,488 | 0,45627 | 346,64 | 1,68294 | 1,31026 | 0,37268 | 28,97564 | 0,8111 | 65,81144 | 0,18986 |
| 0,30 | 0,546 | 0,44812 | 345,64 | 1,66416 | 1,28595 | 0,37821 | 24,16369 | 0,8133 | 59,72602 | 0,17280 |
| 0,35 | 0,598 | 0,44132 | 344,64 | 1,64520 | 1,26129 | 0,38391 | 19,78578 | 0,8156 | 54,17480 | 0,15719 |
| 0,40 | 0,645 | 0,43543 | 343,70 | 1,62731 | 1,23808 | 0,38923 | 15,87894 | 0,8176 | 49,26748 | 0,14360 |
| 0,45 | 0,676 | 0,40656 | 342,92 | 1,61239 | 1,21870 | 0,39369 | 4,41338 | 0,8193 | 35,19589 | 0,10264 |
| 0,50 | 0,703 | 0,37420 | 342,18 | 1,59816 | 1,20018 | 0,39798 | — 8,13704 | 0,8208 | 19,81491 | 0,05791 |
| 0,55 | 0,725 | 0,33385 | 341,52 | 1,58513 | 1,18346 | 0,40167 | — 23,16189 | 0,8221 | 1,51127 | 0,00443 |
| 0,60 | 0,745 | 0,28952 | 340,92 | 1,57371 | 1,16835 | 0,40536 | — 39,49217 | 0,8234 | — 18,32034 | — 0,05374 |
| 0,65 | 0,760 | 0,23175 | 340,42 | 1,56391 | 1,15555 | 0,40836 | — 60,12158 | 0,8245 | — 43,32540 | — 0,12727 |
| 0,70 | 0,776 | 0,17164 | 339,88 | 1,55340 | 1,14191 | 0,41149 | — 81,52022 | 0,8255 | — 69,18777 | — 0,20357 |
| 0,75 | 0,795 | 0,11150 | 339,26 | 1,54114 | 1,12586 | 0,41528 | — 103,06040 | 0,8268 | — 95,13554 | — 0,28042 |
| 0,80 | 0,821 | 0,05945 | 338,62 | 1,52851 | 1,10939 | 0,41912 | — 121,79146 | 0,8281 | — 117,61228 | — 0,34733 |
| 0,85 | 0,861 | 0,03868 | 338,00 | 1,51624 | 1,09339 | 0,42285 | — 129,84946 | 0,8293 | — 127,15886 | — 0,37621 |
| 0,90 | 0,907 | 0,03487 | 337,32 | 1,50269 | 1,07565 | 0,42704 | — 132,28678 | 0,8306 | — 129,88843 | — 0,38506 |
| 0,95 | 0,953 | 0,02824 | 336,66 | 1,48962 | 1,05852 | 0,43100 | — 135,59318 | 0,8318 | — 133,67081 | — 0,39705 |

Nach der Methode der kleinsten (Summe der Fehler-)Quadrate wurden die Konstanten der Gleichungen (7) und (10) ermittelt:

$$\begin{aligned} a &= -0,0089_6 & B &= 0,4600_5 \\ b &= 0,4600_4 & C &= 0,0415_4 \\ c &= 0,0415_4 & D &= 0,0013_8 \\ d &= 0,0013_8 \end{aligned}$$

Mit ihnen errechnen sich die in Tab. 5 dargestellten Aktivitätskoeffizienten. In Abb.1 und 2 werden die unkorrigierten Aktivitätskoeffizienten und deren Quotienten mit den korrigierten und berechneten verglichen, und Abb. 3 zeigt das für 30 Torr berechnete Gleichgewichtsdiagramm; zum Vergleich sind auch hier die unkorrigierten Meßergebnisse eingetragen.

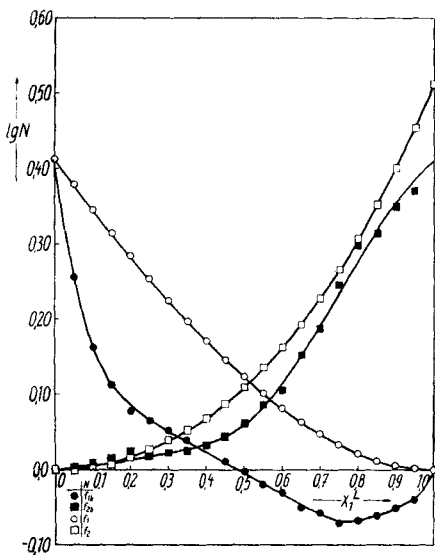


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der $\lg f$ -Werte. $P = 30$ Torr

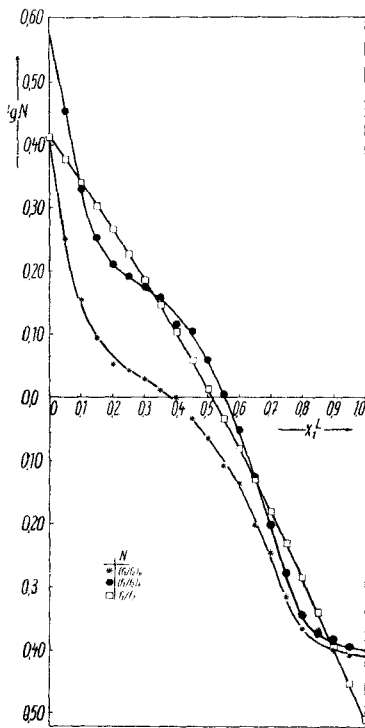


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der $\lg (f_1/f_2)$ -Werte. $P = 30$ Torr

Die Mischungsenthalpie wurde errechnet nach der Beziehung

$$\begin{aligned} W &= -\Delta H/RT^2 \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_P \\ &= - \int_{x_1=0}^{x_1=1} W dx_1 = \Delta H/R \int_{T=T_1}^{T=T_2} \frac{dT}{T^2} = 2,3026 a \\ \Delta H &= 2,3026 a R T_1 T_2 / (T_2 - T_1) \approx 273 \text{ cal/Mol}^{18)}. \end{aligned} \tag{13}$$

¹⁸⁾ s. S. 114.

Die freie zusätzliche Mischungsenthalpie wurde aus den Aktivitätskoeffizienten der Beziehungen (11) und (12) berechnet

$$\Delta \bar{G}^E = 2,3026 RT (x_1 \lg f_1 + x_2 \lg f_2),$$

ihr Verlauf ist in Abb. 4 (Tab. 5) dargestellt.

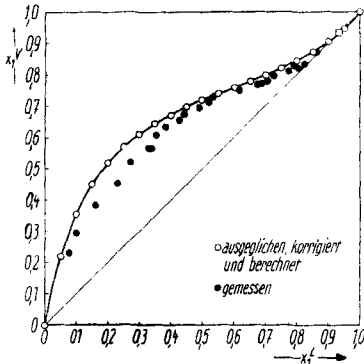


Abb. 3. Gleichgewichtsdiagramm bei
P = 30 Torr

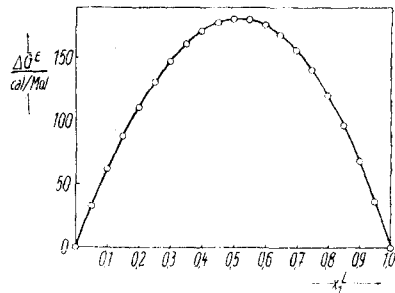


Abb. 4. Zusätzliche freie Mischungsenthalpie $\Delta \bar{G}^E = F(x_1^L)$. $t = 97,5^\circ\text{C}$

Diskussion

Die Resultate der Gleichgewichtsmessungen zeigen, daß die Meßmethodik einer weiteren Verfeinerung bedarf, um von vornherein thermodynamisch konsistente Ergebnisse zu erhalten. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß das System im Bereich hoher Cyclohexanon-Konzentrationen einen azeotropen Punkt besitzen könnte, zumindest scheint sich die Gleichgewichtskurve der Diagonalen sehr stark anzuschmiegen. Die Gleichgewichtskurve der Abb. 3 zeigt zwar einen azeotropen Punkt bei etwa $x = 0,94$; doch wurde diese Kurve aus groben Meßwerten durch verhältnismäßig umfangreichen rechnerischen Aufwand gewonnen, so daß sie kaum eine absolute Aussage ermöglichen dürfte. Gesagt werden kann, wenn überhaupt reines Cyclohexanon durch Rektifikation zu erhalten ist — was auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch zweifelhaft scheint — dann durch hohen apparativen und energetischen Aufwand. Nach der Regel von WREWSKY müßte sich die Cyclohexanon-Konzentration in einem

¹⁸⁾ Nach einer Privatmitteilung, für die wir Herrn Prof. Dr. von WEBER, Rostock, sehr herzlich danken, wurde am dortigen Institut die Mischungsenthalpie bei $26,9^\circ\text{C}$ und dem Molenbruch $x^L = 0,5$ zu $383,5 \text{ cal/mol}^{-1}$ bestimmt. Da normalerweise ΔH^M mit der Temperatur abnehmen sollte und der Wert bei $x^L = 0,5$ größer ist als der nach Gl. 13 berechnete mittlere Wert, dürfte auf diesem völlig unabhängigen Wert die hier benutzte Methode gerechtfertigt sein.

Tabelle 5
Werte nach der Beziehung von CHAO

| x_1^L | x_1^V | $\lg (f_1/f_2)$ | $\lg f_1$ | $\lg f_2$ | $\overline{\Delta G^E}$ (cal mol ⁻¹) |
|---------|---------|-----------------|-----------|-----------|---|
| 0,00 | 0,0000 | 0,41093 | 0,41093 | 0,00000 | 0,00 |
| 0,05 | 0,2172 | 0,37616 | 0,37748 | 0,00132 | 32,36 |
| 0,10 | 0,3537 | 0,34028 | 0,34475 | 0,00447 | 61,69 |
| 0,15 | 0,4487 | 0,30329 | 0,31283 | 0,00954 | 87,79 |
| 0,20 | 0,5172 | 0,26518 | 0,28184 | 0,01666 | 110,82 |
| 0,25 | 0,5695 | 0,22591 | 0,25186 | 0,02595 | 130,66 |
| 0,30 | 0,6108 | 0,18548 | 0,22300 | 0,03752 | 147,25 |
| 0,35 | 0,6448 | 0,14388 | 0,19538 | 0,05150 | 160,53 |
| 0,40 | 0,6734 | 0,10107 | 0,16907 | 0,06800 | 170,42 |
| 0,45 | 0,6979 | 0,05706 | 0,14422 | 0,08716 | 176,95 |
| 0,50 | 0,7198 | 0,01181 | 0,12092 | 0,10911 | 179,97 |
| 0,55 | 0,7400 | - 0,03468 | 0,09929 | 0,13397 | 179,44 |
| 0,60 | 0,7593 | - 0,08244 | 0,07944 | 0,16188 | 175,26 |
| 0,65 | 0,7784 | - 0,13147 | 0,06151 | 0,19298 | 167,39 |
| 0,70 | 0,7984 | - 0,18180 | 0,04561 | 0,22741 | 155,66 |
| 0,75 | 0,8201 | - 0,23344 | 0,03186 | 0,26530 | 139,97 |
| 0,80 | 0,8445 | - 0,28641 | 0,02039 | 0,30680 | 120,29 |
| 0,85 | 0,8725 | - 0,34073 | 0,01134 | 0,35207 | 96,53 |
| 0,90 | 0,9062 | - 0,39641 | 0,00483 | 0,40124 | 68,60 |
| 0,95 | 0,9475 | - 0,45347 | 0,00100 | 0,45448 | 36,45 |
| 1,00 | 1,0000 | - 0,51192 | 0,00000 | 0,51192 | 0,00 |

eventuellen Azeotrop bei Temperaturerhöhung, d. h. bei höheren Gleichgewichtsdrücken, verringern.

Bisher sind keine Widersprüche hierzu aus der technischen Praxis der Anon-Anol-Rektifikation bekannt geworden und auch der Verlauf der Siedekurven könnte darauf hindeuten.

Die Aufmerksamkeit soll noch auf folgende Schwierigkeiten gelenkt werden. Die Gleichgewichtskurve liegt bei niedrigen Drücken im Bereich hoher Anon-Konzentrationen wahrscheinlich sehr nahe der Diagonalen — oberhalb oder unterhalb. Die Triebkraft für die Einstellung des Gleichgewichts wird also von vornherein sehr gering sein und man wird lange Einstellzeiten benötigen. Die Konzentrationsdifferenzen zwischen Flüssigkeit und Dampfphase werden nur sehr gering sein, was einen größeren relativen Fehler als im übrigen Bereich der Molenbrüche bedingt. Daher ist es erforderlich, eine Analysenmethode maximaler Genauigkeit auszuarbeiten. Hinzu kommt, daß bei niedrigen Drücken die relativen Fehler bei der Druckmessung und im Manostaten stark ansteigen; auch arbeitet die RÖCK-SIEGSche Umlaufapparatur bei kleineren Drücken als 50 Torr nicht mehr einwandfrei, worauf die Autoren bereits hingewiesen haben¹²⁾.

Bei höheren Drücken (50–760 Torr) dagegen sind den Untersuchungen durch die Zersetzung des Cyclohexanons ebenfalls Grenzen gesetzt. Es bilden sich Kondensationsprodukte, wobei Wasser abgespalten wird. Diese Reaktionen werden mit steigender Temperatur beschleunigt. Abschließend kann gesagt werden, daß sich die Methode von BROUGHTON und BREARLY eignet, die Meßergebnisse zu verbessern, und der Ansatz von REDLICH-KISTER mit der Modifikation von CHAO die isobaren Gleichgewichte Dampf-Flüssigkeit befriedigend wiedergibt.

Benutzte Formelzeichen

| | |
|-----------------|--|
| x | Molenbruch |
| t | Siedetemperatur °C |
| T | Siedetemperatur °K |
| f | Aktivitätskoeffizient |
| P | Gesamtdampfdruck |
| P_{01} | Dampfdruck der reinen Komponente 1 (Cyclohexanon) |
| P_{02} | Dampfdruck der reinen Komponente 2 (Cyclohexanol) |
| Z_{12} | Quotient f_1/f_2 |
| α_{12}^0 | Dampfdruckverhältnis der reinen Komponenten |
| α_{12} | relative Flüchtigkeit |
| s | Destillationsfaktor |
| F, Q | Funktionen |
| ΔG^E | zusätzliche freie Mischungsenthalpie |
| ΔH | Mischungsenthalpie |
| R | Gaskonstante (1,986 cal/Mol grad) |
| B, C, D | Konstanten der Beziehung von REDLICH-KISTER |
| a, b, c, d | Konstanten der Beziehungen von CHAO |
| W | Korrigierte Form der GIBBS-DUHEM-Gleichung (unkorrigiert: $W = 0!$) |

Indices

| | |
|---|---|
| L | flüssige Phase |
| V | Dampfphase |
| 0 | reine Komponente |
| 1 | niedrigsiedende Komponente (Cyclohexanon) |
| 2 | höhersiedende Komponente (Cyclohexanol) |
| b | beobachtet |
| k | korrigiert |
| E | Excessfunktion |
| M | Mischung |

Merseburg, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1962.

Verantwortlich
für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 218/62