

## Zur Thermodynamik der Mischungen von 1,2-Dibromäthan mit Benzol und Cyclohexan: Aktivitätskoeffizienten und Freie Mischungsenthalpie aus Bestimmungen der Schmelzkurve\*

Von

**E. Liebermann und Friedrich Kohler**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1968)

*Neckel* und *Volk*<sup>1</sup> haben Dampfdruckmessungen am System 1,2-Dibromäthan—Benzol ausgeführt und in einer weiteren Arbeit<sup>2</sup> mit Hilfe von Messungen der Dielektrizitätskonstante Angaben über das Konformationsgleichgewicht von Dibromäthan und Dichloräthan in Mischungen mit Benzol und Cyclohexan gemacht. Gleichzeitig haben sie die Freie Mischungsenthalpie aller vier Systeme berechnet. In dieser Arbeit wird nun die Freie Mischungsenthalpie der Systeme Dibromäthan—Benzol und Dibromäthan—Cyclohexan auf Grund von Messungen der Schmelzkurve ermittelt. Danach zeigt das System Dibromäthan—Benzol etwas schwächer positive Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten, als *Neckel* und *Volk*<sup>1</sup> aus ihren Dampfdruckmessungen ableiten. Hingegen zeigt das System Dibromäthan—Cyclohexan sehr stark positive Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten, im Gegensatz zu den Voraussagen von *Neckel* und *Volk*<sup>2</sup>. Doch kann der größte Teil der Differenz zwischen Voraussage und experimentellem Verhalten beseitigt werden, wenn man die Dihalogenäthanmischungen als pseudoternäre Systeme behandelt. Die Angaben von *Neckel* und *Volk*<sup>2</sup> über die Variation des Konformationsgleichgewichts von Dibromäthan in den Mischungen mit Benzol und Cyclohexan und über die spezielle Wechselwirkung zwischen der polaren *gauche*-Form von Dibromäthan und Benzol können im wesentlichen bestätigt werden.

---

\* Herrn Professor Dr. *Leopold Schmid* zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

<sup>1</sup> *A. Neckel* und *H. Volk*, Mh. Chem. **89**, 754 (1958).

*Neckel* and *Volk*<sup>1</sup> have measured vapour pressures in the system 1,2-dibromoethane—benzene; in a second paper<sup>2</sup>, they used dielectric measurements to infer the conformation equilibrium of dibromoethane and dichloroethane in mixtures with benzene and cyclohexane. Furthermore, they have calculated the free enthalpy of mixing of all four systems. In this paper, the melting curves of the dibromoethane—benzene and the dibromoethane—cyclohexane systems are determined and the free enthalpy of mixing is deduced. According to our measurements, the dibromoethane—benzene system deviates somewhat less from ideal behaviour than *Neckel* and *Volk*<sup>1</sup> conclude from their vapour pressure measurements. On the other hand, the dibromoethane—cyclohexane system shows contrary to the predictions of *Neckel* and *Volk*<sup>2</sup> strong positive deviations from ideal behaviour. Most of these discrepancies can be overcome by treating mixtures with dihalogenethanes consistently as pseudoternary mixtures. The statements of *Neckel* and *Volk*<sup>2</sup> concerning the variation of the conformation equilibrium in mixtures with benzene and cyclohexane and about the specific interaction between the polar gauche-dibromoethane and benzene are confirmed.

## I. Einleitung

Das Mischungsverhalten der 1,2-Dihalogenäthane ist wesentlich durch das Konformationsgleichgewicht zwischen der unpolaren *trans*-Form und der polaren *gauche*-Form bestimmt. Die Mischungen der Dihalogenäthane mit nichtpolaren Lösungsmitteln stellen damit pseudoternäre Systeme dar, welche aus drei Species, aber nur zwei Komponenten aufgebaut sind. Da die Eigenschaften aller Species verhältnismäßig gut zugänglich sind, sollte gerade an diesen pseudoternären Mischungssystemen eine thermodynamische Beschreibung gut zu erproben sein. Wählt man als nichtpolares Lösungsmittel einmal Benzol und einmal Cyclohexan, so ist der wesentliche Unterschied zwischen den sich ergebenden Mischungen in der Wechselwirkung zwischen der polaren Species und dem aromatischen Ring zu sehen. So sind zwar die Benzol-systeme kompliziert durch das gleichzeitige Vorliegen des Konformationsgleichgewichtes und der spezifischen Wechselwirkung, andererseits kann man dabei das Konformationsgleichgewicht als Indikator auf den „Aromateneffekt“ verwenden.

Das System 1,2-Dichloräthan—Benzol wurde von der Delfter Gruppe eingehend untersucht<sup>3, 4</sup>, auch wurden Mischungswärmen von 1,2-Dichlor-

<sup>2</sup> *A. Neckel* und *H. Volk*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. **62**, 1104 (1958).

<sup>3</sup> *L. H. Ruiter*, Rec. trav. chim. Pays-bas **74**, 1131, 1467 und 1491 (1955).

<sup>4</sup> *R. H. W. Sieh*, Het evenwicht vloeistof-damp in het stelsel benzeen—1,2-dichloorethaan, Proefschrift Delft 1964.

äthan—Cyclohexan vermessen<sup>5</sup>. Ebenso liegen verlässliche Messungen der Mischungswärme von Dibromäthan—Benzol und Dibromäthan—Cyclohexan vor<sup>6</sup>. Ferner wurden für alle vier Systeme die molaren Wärmekapazitäten, die Volumenänderungen bei der Mischung, die Ausdehnungskoeffizienten und die Schallgeschwindigkeiten gemessen und daraus die molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen und die isothermen Kompressibilitäten errechnet<sup>7, 8</sup>.

Da Dibromäthan einen bequem zugänglichen Schmelzpunkt besitzt (10° C), werden in dieser Arbeit durch Bestimmung der Schmelzkurven Werte für die Freie Mischungswärme von 1,2-Dibromäthan—Cyclohexan und 1,2-Dibromäthan—Benzol gewonnen<sup>9</sup>. Für letzteres System sind außerdem Dampfdruckmessungen bekannt<sup>1</sup>.

## II. Experimentelle Methodik

Es wurde die von *Munn* und *Kohler*<sup>10</sup> beschriebene Anordnung verwendet, wobei folgende Verbesserungen vorgenommen wurden:

1. Der von einem außen befindlichen permanenten Magneten bewegte Weicheisenrührer wurde durch Stabmagnete, welche in Glasrohre eingeschmolzen wurden, ersetzt. Als Achse des neuen Rührers (Abb. 1) dient ein Glasstab, der am Boden des Meßgefäßes angebracht ist.

2. Die Komponenten wurden direkt in das Meßgefäß eingewogen. Das Einbringen erfolgte mit dünnen Pipetten oder Injektionsnadeln. Dadurch läßt sich die Dampfdruckkorrektur bei der Kristallisationstemperatur sicherer berechnen.

3. Bei der *Wheatstoneschen* Brücke zur Messung des Thermistorwiderstandes wurden die beiden Fixwiderstände mit 3 kOhm dimensioniert. Das entspricht etwa dem geometrischen Mittel des Thermistorwiderstandes bei der höchsten und tiefsten Meßtemperatur. Dadurch wird die relative Empfindlichkeit der Meßbrücke vom jeweiligen Thermistorwiderstand weitgehend unabhängig. Eine Änderung der Meßtemp. um 0,01° C entsprach einer Ablenkung des Lichtzeigers des Nullinstrumentes um 30 mm.

<sup>5</sup> *A. E. Korvezev, E. Slot, T. A. C. van Osch* und *C. H. Japiske* fanden für 1,2-Dichloräthan(1)—Cyclohexan:  $\Delta H/(x_1 x_2) = 6346 + 75 (2 x_1 - 1) + 60 (2 x_1 - 1)^2 J \text{ mol}^{-1}$  bei 25° C,  $\Delta H/(x_1 x_2) = 6000 + 350 (2 x_1 - 1) + 400 (2 x_1 - 1)^2 J \text{ mol}^{-1}$  bei 42° C. Wir danken Frau Professor *Korvezev* sehr für diese Privatmitteilung.

<sup>6</sup> *E. Baud*, Bull. Soc. chim. France [4] **17**, 329 (1915). Dessen Angaben stimmen mit jüngst durchgeführten Kontrollmessungen von *H. Kehiaian*, Warschau, sehr gut überein. Wir sind Herrn Dr. *Kehiaian* für seine Mitteilungen sehr dankbar.

<sup>7</sup> *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, Trans. Faraday Soc. **63**, 870 (1967).

<sup>8</sup> *E. Wilhelm, R. Schano, G. Becker, G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, Thermodynamiksymposium Heidelberg 1967, wird bei Trans. Faraday Soc. eingereicht.

<sup>9</sup> Die Ermittlung der Freien Mischungswärme von 1,2-Dichloräthan—Cyclohexan aus Dampfdruckmessungen und Schmelzkurvenmessungen ist in Arbeit.

<sup>10</sup> *R. J. Munn* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **91**, 381 (1960).

Die Eichung des Thermistors erfolgte an Hand des Umwandlungspunktes von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ( $32,383^\circ \text{C}$ ), des Eispunktes, des eutektischen Punktes des Systems  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  ( $-21,104^\circ \text{C}$ ) sowie verschiedener Temperaturpunkte auf der Skala von  $0,01^\circ$ -geteilten Thermometern, welche von der Bundesanstalt für Eich- und Vermessungswesen, Wien, überprüft wurden. Mit Hilfe der Eichpunkte wurden die Konstanten der Gleichung

$$1/T = a + b \log R + c (\log R)^2 \quad T = \text{absol. Temp.}, R = \text{Thermistorwiderst.}$$

bestimmt, welche bis auf Abweichungen kleiner als  $0,01^\circ$  alle Eichmessungen befriedigte. Die Abweichungen wurden in einem Diagramm dargestellt und danach für jede Temp. in Rechnung gesetzt.

Die Aufnahme der Erwärmungskurven und die Bestimmung der Schmelzpunkte von Reinstoffen und Mischungen erfolgte wie l. c.<sup>10</sup>. Der hohe Reinheitsgrad der verwendeten Reinstoffe machte es besonders schwierig, bei ihnen einen genügend feinen Kristallbrei zu erzielen. Dadurch machten sich in den Erwärmungskurven Abweichungen von der Gleichgewichtseinstellung bemerkbar, so daß die Steigung der Erwärmungskurven und damit der Gehalt an Verunreinigung nicht genau angegeben werden kann. Doch dürfte der Schmelzpunkt unseres Benzols nur um einige  $0,001^\circ$ , die Schmelzpunkte von Dibromäthan und Cyclohexan um einige  $0,01^\circ$  tiefer als die Schmelzpunkte der idealen Reinstoffe liegen.

1,2-Dibromäthan (Fluka, puriss.) wurde fraktioniert destilliert, dann fraktioniert kristallisiert und im Dunkeln aufbewahrt, wobei der Dampf in Kontakt mit  $\text{MgClO}_4$  war. Der gemessene Schmelzpunkt betrug  $9,97^\circ \text{C}$ , die Dichte bei  $20^\circ \text{C}$  2,18002 (Literaturwerte<sup>11</sup> 9,93— $10,01^\circ \text{C}$  bzw. 2,1802).

Benzol (Merck p. a.) wurde in einer Füllkörperkolonne (etwa 25 theoret. Böden, Rücklaufverhältnis 20 : 1) fraktioniert destilliert, anschließend umkristallisiert und im Dunkeln über Na-Draht aufbewahrt. Der Schmelzpunkt betrug  $5,53^\circ \text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,50114$  (Literaturwerte<sup>11</sup> 5,517— $5,535^\circ \text{C}$  bzw. 1,50112)

Cyclohexan (Riedel, für Chromatographie) wurde ebenso wie Benzol behandelt. Der Schmelzpunkt lag bei  $6,53^\circ \text{C}$ ,  $d_4^{20}$  0,77858 (Literaturwerte<sup>11</sup> 6,54— $6,59^\circ \text{C}$  bzw. 0,7783—0,7785).

### III. Auswertung der Meßergebnisse

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $f_1$  der aus der Mischung auskristallisierenden Komponente erfolgte nach der Gleichung<sup>12</sup>

$$\ln f_1 = -L'' \Delta T / (RTT_{\text{F}}) + \Delta C_p'' \Delta T^2 / (2RTT_{\text{F}}) + \partial \ln f_1 / \partial T \cdot (T_{\text{B}} - T) - \ln x_1. \quad (1)$$

Darin bedeuten:  $L''$  Schmelzwärme,  $\Delta C_p''$  Differenz der molaren Wärmekapazitäten von fester und flüssiger Phase der auskristallisierenden Komponente, beide Größen bei deren Schmelzpunkt  $T_{\text{F}}$  genommen;  $\Delta T = T_{\text{F}} - T$ , wobei  $T$  die Schmelztemperatur der Mischung ist,  $R$  Gaskonstante,  $x_1$  Molenbruch der Komponente 1,  $T_{\text{B}}$  die Bezugstemperatur,

<sup>11</sup> J. Timmermans, Physico-Chem. Constants of Pure Org. Compounds, Elsevier 1950 und 1965.

<sup>12</sup> F. Kohler, Mh. Chem. 88, 408 (1957).

zweckmäßigerweise der Schmelzpunkt einer der beiden Komponenten. In Gl. (1) ist angenommen, daß die zweiten Temperaturableitungen von Schmelzentropie  $L''/T_F$  und von  $\ln f_1$  vernachlässigt werden können.

Der zweite und dritte Term der rechten Seite von Gl. (1) ist jeweils ein Korrekturglied, welches nur dann die relative Größe von  $\ln f_1$  wesentlich verändern kann, wenn  $\ln f_1$  klein ist, d. h. wenn sich der Term mit  $L''$  mit  $\ln x_1$  weitgehend kompensiert. Da  $\Delta T$  im groben proportional zu  $x_2$  ist, während  $\ln f_1$  und auch  $\partial \ln f_1 / \partial T$  im wesentlichen mit  $x_2^2$  gehen, ist der zweite Term proportional zu  $x_2^2$  und der dritte [bis auf ein konstantes Glied  $\partial \ln f_1 / \partial T (T_B - T_F)$ ] proportional zu  $x_2^3$ .



Abb. 1.

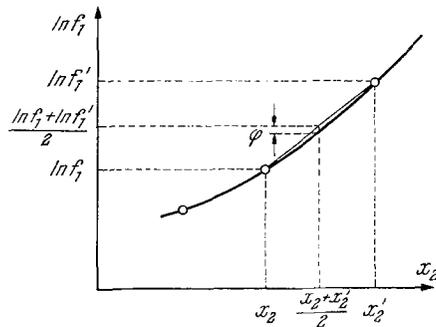


Abb. 2.

Abb. 1. Zur Rührung im Meßgefäß

Abb. 2. Zur Erläuterung der verwendeten Integrationsmethode

Von jedem Ast der Schmelzkurven wurden zunächst einige Punkte im Konzentrationsintervall  $0 < x_2 < 0,05$  bestimmt, um daraus durch Extrapolation von  $R T_F T x_2 / \Delta T$  gegen  $x_2 \rightarrow 0$  den genauen Wert von  $L''$  zu bestimmen<sup>10</sup>. Konsistenz dieser Bestimmung mit Extrapolationen aus Mischungen mit anderen Partnern und mit Literaturwerten von  $L''$  ist ein wichtiges Kriterium für die Abwesenheit von methodischen Fehlern, im besonderen für die Abwesenheit einer teilweisen Mischbarkeit im festen Zustand. Die Größen  $\Delta C_p'$  bzw.  $\partial \ln f_1 / \partial T$  müssen der Literatur entnommen werden. Bei letzterer müssen die angegebenen integralen Mischungswärmen näherungsweise in die partiellen Größen zerlegt werden.

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der in Lösung bleibenden Komponente muß mittels Integration der *Gibbs—Duhem*-Gleichung erfolgen. Wir verwendeten folgendes Näherungsverfahren: Aus der Kurve des gemessenen Aktivitätskoeffizienten  $\ln f_1$  vs.  $x_2$  ermittelten wir den Wert der Ordinate für den Mittelwert zwischen zwei benachbarten Meßpunkten  $(x_2 + x_2')/2$ . Die Differenz zwischen dem Ordinatenwert und  $(\ln f_1 +$

+  $\ln f_1'$ )/2 (der linearen Verbindung zwischen den Meßpunkten) sei  $\varphi$  genannt (vgl. Abb. 2). Dann ergibt sich bei parabolischer Näherung

$$\ln f_2' = \ln f_2 + (\ln f_1 - \ln f_1') \left( \frac{\ln x_2 - \ln x_2'}{x_2 - x_2'} - 1 \right) + \frac{4\varphi}{x_2 - x_2'} \left( 2 - \frac{x_2' + x_2}{x_2 - x_2'} \ln \frac{x_2}{x_2'} \right). \quad (2)$$

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man für jeden Meßpunkt auch den Aktivitätskoeffizient der anderen Komponente und damit  $\Delta G^E$ , die

Tabelle 1. Die Schmelzpunkte des Systems  
1,2-Dibromäthan—Benzol

Benzol-Ast		Dibromäthan-Ast	
$x_1$	$t$ (°C)	$x_1$	$t$ (°C)
0,0	5,527	0,46479	— 27,643
0,01808	4,345	0,59585	— 16,612
0,02405	3,952	0,69925	— 9,216
0,03513	3,220	0,81717	— 1,447
0,04312	2,692	0,94723	6,738
0,12096	— 2,517	0,95736	7,360
0,24454	— 11,055	0,96802	8,016
0,33015	— 17,257	0,97859	8,663
0,37932	— 20,945	1	9,968
0,41034	— 23,340		
0,45811	— 27,136		

zusätzliche Freie Mischungsenthalpie, erhält. Andererseits läßt sich dieses Verfahren nur anwenden, wenn die gemessenen Aktivitätskoeffizienten auf eine glatte Kurve zu liegen kommen. Dies war jedoch hier der Fall. Die Integration beginnt bei dem Eutektikum. Man muß jeweils die  $\ln f_i$ -Werte von den entsprechenden Ästen der Schmelzkurve über den eutektischen Punkt hinaus extrapolieren, um den Anfangswert  $\ln f_2$  zu erhalten.

#### IV. Das System 1,2-Dibromäthan(1)—Benzol

Außer den schon erwähnten Dampfdruckmessungen<sup>1</sup> stehen auch Gefrierpunktmessungen zur Verfügung<sup>13, 14</sup>. Unsere Meßwerte sind in Tab. 1 verzeichnet und in Abb. 3 im Vergleich zu den Literaturmessungen dargestellt; die Übereinstimmung ist besonders zur Arbeit<sup>14</sup> gut.

<sup>13</sup> E. Baud, Ann. chim. phys. **27**, 89 (1912).

<sup>14</sup> A. Dahms, Wiedemanns Ann. Physik **54**, 486 (1895).

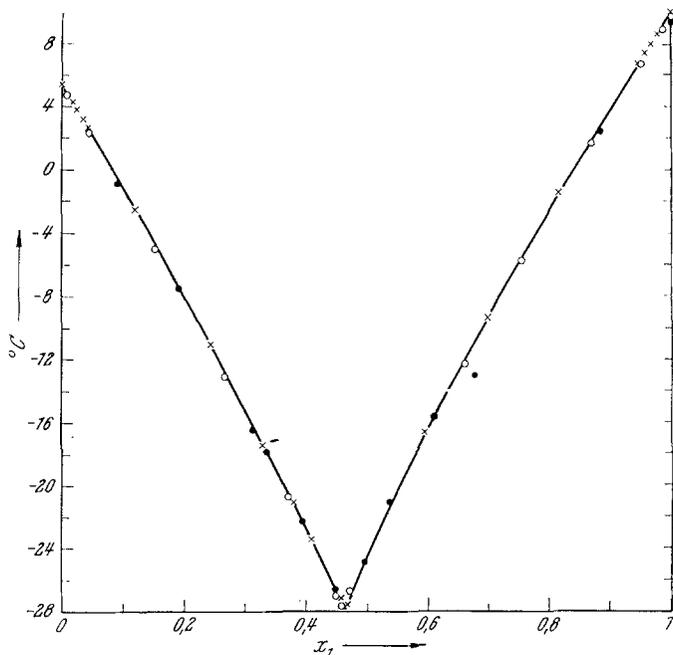


Abb. 3. Die Schmelzkurve des Systems 1,2-Dibromäthan—Benzol.  
 × Eigene Meßpunkte, ● Meßpunkte von Baud<sup>13</sup>, ○ von Dahms<sup>14</sup>

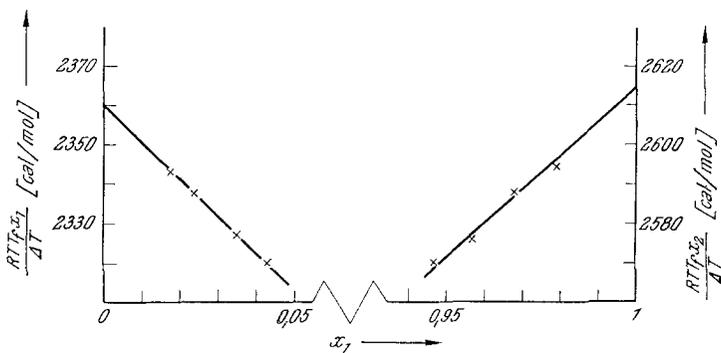


Abb. 4. Zur Bestimmung der Schmelzwärmen der Komponenten

Unsere extrapolierten Werte für die Schmelzwärmen (vgl. Abb. 4) betragen für 1,2-Dibromäthan 2615 cal/mol (Lit. 2615,8 ± 5<sup>15</sup> bzw. 2590 ± 26<sup>16</sup> cal/mol), für Benzol 2361 cal/mol (Lit.<sup>17</sup> 2358—2378 cal/mol).

<sup>15</sup> K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 334 (1940).

<sup>16</sup> W. E. Railing, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3349 (1939).

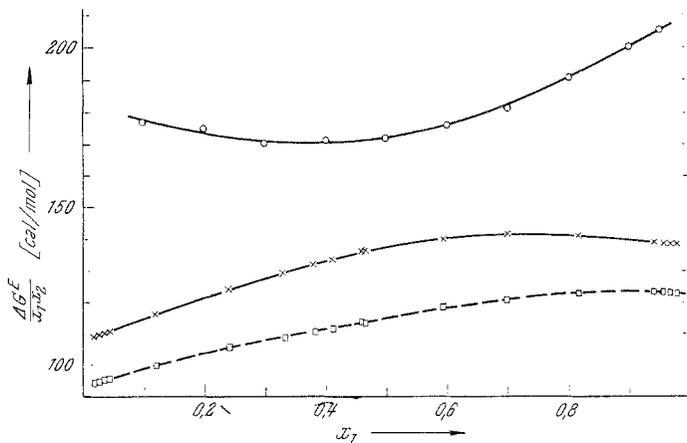


Abb. 5.  $\Delta G^E/x_1x_2$  von 1,2-Dibromäthan—Benzol für 10° C ( $\times \times \times$ ). Die Auswertung mit konstantem  $\Delta C_p^r$  ( $\square \square$ ) und die Ergebnisse von Neckel und Volk<sup>1</sup> ( $\circ$ ) sind ebenfalls eingezeichnet

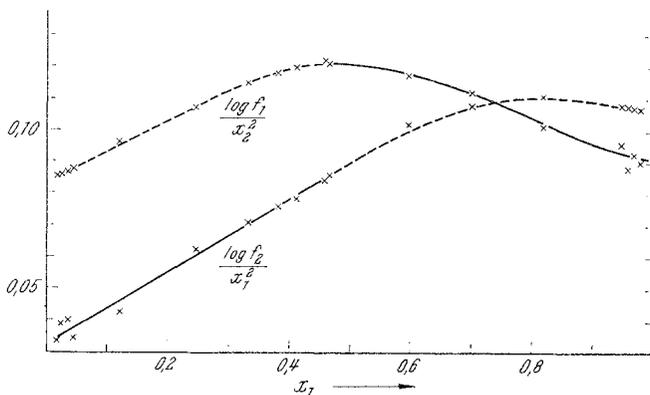


Abb. 5a. Die Funktionen  $\log f_i/(1-x_i)^2$  von 1,2-Dibromäthan—Benzol (10° C). Die durch Integration errechneten Äste sind strichliert eingezeichnet

Die Größe  $\Delta C_p^r$  wurde aus Literaturmessungen der Wärmekapazität der beiden Phasen gebildet. Es wurde für Dibromäthan der Wert

<sup>17</sup> G. D. Oliver, M. Eaton und H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1502 (1948):2358,1; D. R. Stull, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2726 (1937): 2361; W. T. Ziegler und D. H. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2482 (1942): 2370; F. Kohler, Mh. Chem. **91**, 1113 (1960) (aus p-Chlortoluolmischungen): 2370; J. Meyer, zitiert nach Timmermans<sup>11</sup>: 2378.

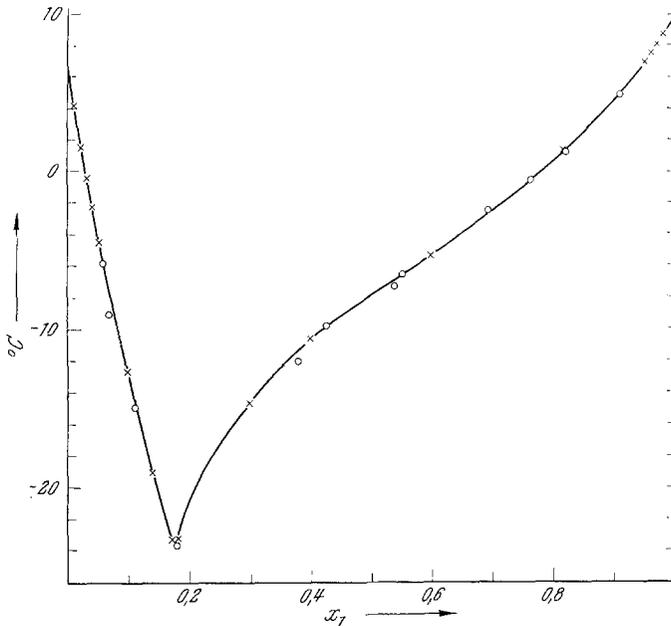


Abb. 6. Die Schmelzkurve des Systems 1,2-Dibromäthan—Cyclohexan.  
 × Eigene Meßpunkte, ○ Meßpunkte von Baud<sup>20</sup>

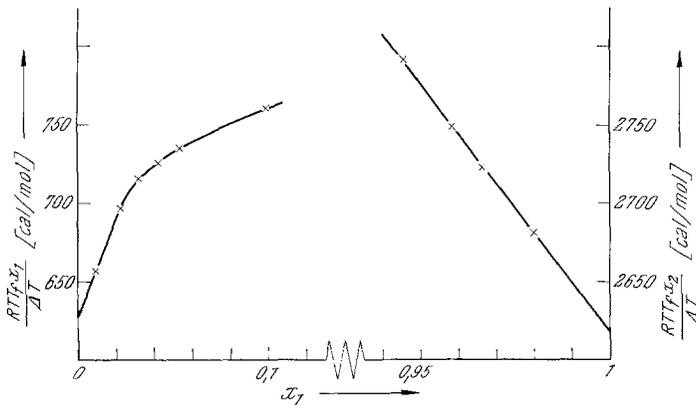


Abb. 7. Zur Bestimmung der Schmelzwärmen der Komponenten

5,4 cal/gradmol<sup>16</sup>, für Benzol 0,76 cal/gradmol<sup>18</sup> verwendet. Für die Konstruktion der partiellen Mischungswärmen wurden die Angaben der integralen Mischungswärme von Neckel und Volk<sup>1</sup> verwendet. Das Ergebnis der

<sup>18</sup> G. D. Oliver, M. Eaton und H. M. Huffman<sup>17</sup>.

Auswertung<sup>19</sup> zeigt Abb. 5 und 5a, wo die Funktionen  $\Delta G^E/(x_1 x_2)$  und  $\ln f_i/(1-x)^2$  dargestellt sind. Unsere Werte von  $\Delta G^E$  liegen für äquimolare Mischungen um 14 cal/mol unter den von *Neckel* und *Volk*<sup>1</sup> aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werten. Zwei mögliche Ursachen der Diskrepanz wurden untersucht: Zunächst wurde die Auswertung der Dampfdruckbestimmungen von *Neckel* und *Volk* mit realistischeren Ansätzen für die zweiten Virialkoeffizienten nachgerechnet. Für die Dampf Mischung wurde dabei ein zu Dichloräthan—Benzol<sup>4</sup> analoges Verhalten angenommen. Das Ergebnis wich von der von *Neckel* und *Volk* vorgenommenen Auswertung praktisch nicht ab. Dann wurde geprüft, welcher Fehler durch das Konstantsetzen der Temperaturableitung der Schmelzentropie, also durch das Konstantsetzen der Größe  $\Delta C_p^s/T$  verursacht wird. Besonders bei Dibromäthan, aber auch bei Benzol laufen die  $C_p$ -

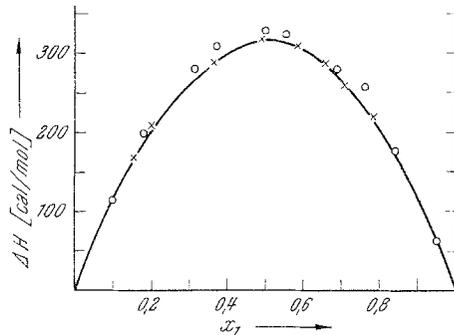


Abb. 8. Die Mischungswärme von 1,2-Dibromäthan—Cyclohexan bei 20° C nach Messungen von *Kehiaian* (×) und *Baud*<sup>6</sup> (○)

fehler durch das Konstantsetzen der Temperaturableitung der Schmelzentropie, also durch das Konstantsetzen der Größe  $\Delta C_p^s/T$  verursacht wird. Besonders bei Dibromäthan, aber auch bei Benzol laufen die  $C_p$ -

Tabelle 2. Die Schmelzpunkte des Systems  
1,2-Dibromäthan—Cyclohexan

Cyclohexan-Ast		Dibromäthan-Ast	
$x_1$	$t$ (°C)	$x_1$	$t$ (°C)
0,0	6,533	0,18459	— 22,891
0,01006	4,175	0,30289	— 14,465
0,02243	1,619	0,39926	— 10,537
0,03266	— 0,366	0,60000	— 5,284
0,04216	— 2,207	0,82055	1,365
0,05383	— 4,397	0,94576	6,910
0,10006	— 12,538	0,95869	7,596
0,13993	— 18,986	0,96672	8,037
0,16852	— 23,337	0,97987	8,779
		1	9,968

Kurven der flüssigen und festen Phase mit sehr verschiedenen Neigungen. Es wurde angesetzt:  $\Delta C_p^s/T = \Delta C_p^s(T_F)/T_F + a(T - T_F)$ . Für Dibromäthan wurde  $a = -0,00077_2$ , für Benzol  $a = -0,00043_6$  cal/

<sup>19</sup> Wegen Details der Auswertung vgl. *E. Liebermann*, Dissertation (wird Anfang 1969 an der Univ. Wien eingereicht).

grad<sup>2</sup>mol eingesetzt. Mit dieser Korrektur kommen wir den Werten von *Neckel* und *Volk* zwar näher (s. Abb. 5), es bleibt aber eine die beiderseitigen Meßfehler übersteigende Diskrepanz bestehen, vor allem an den Rändern des Konzentrationsintervalls.

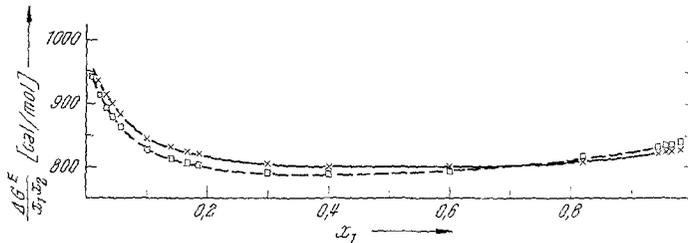


Abb. 9.  $\Delta G^E/x_1 x_2$  von 1,2-Dibromäthan—Cyclohexan für 10° C (x x x). Die Auswertung mit konstantem  $\Delta C_p''$  (□ □) ist ebenfalls eingezeichnet

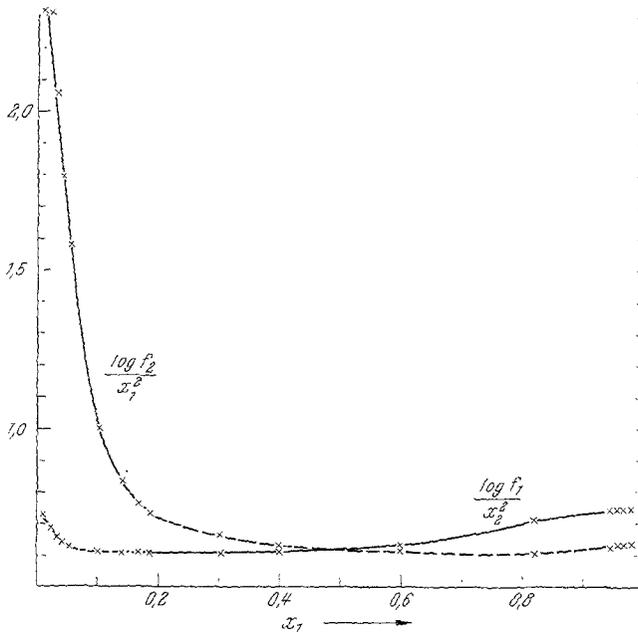


Abb. 9a. Die Funktionen  $\log f_i/(1 - x_i)^2$  von 1,2-Dibromäthan—Cyclohexan (10° C). Die durch Integration errechneten Äste sind strichliert eingezeichnet

### V. Das System 1,2-Dibromäthan(1)—Cyclohexan

Hier liegen orientierende Gefrierpunktmessungen von *Baud*<sup>20</sup> vor, welche mit dem Verlauf der von uns vermessenen Schmelzkurve (s. Tab. 2) im wesentlichen übereinstimmen (vgl. Abb. 6).

<sup>20</sup> *E. Baud*, *Ann. chim. phys.* **29**, 124 (1913).

Die Bestimmungen der Schmelzwärmen ergaben für Dibromäthan 2615 cal/mol (identisch mit dem aus Benzolmischungen extrapolierten Wert), für Cyclohexan 628 cal/mol (Lit.<sup>21</sup> 623—652 cal/mol) (vgl. Abb. 7). Für  $\Delta C_p^{\circ}(T_F)$  wurde 2,8 cal/gradmol angenommen, bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta C_p^{\circ}/T$  wurde für  $a$  (s. vorigen Abschnitt) — 0,00029<sub>9</sub> eingesetzt<sup>22</sup>. Die Mischungswärmen dieses Systems zeigt Abb. 8. In Abb. 9 ist wieder die Funktion  $\Delta G^E/(x_1 x_2)$  dargestellt, wobei bei der Auswertung für  $\Delta C_p^{\circ}/T$  einmal ein konstanter und einmal ein mit  $T$  linear variierender Wert eingesetzt wurde\*. Abb. 9a zeigt die Funktionen  $\ln f_i/(1-x)^2$ .

## VI. Diskussion

Das System Dibromäthan—Cyclohexan zeigt viel stärkere positive Abweichungen von dem Verhalten einer idealen Mischung, als *Neckel* und *Volk*<sup>2</sup> vorhergesagt haben. Eine Überprüfung des Gedankenganges von *Neckel* und *Volk* ließ uns den thermodynamischen Ansatz für die Freie Energie der Mischung nach dem Modell einer pseudoternären Mischung<sup>23</sup> neu formulieren. Damit ergibt sich für eine äquimolare Mischung von Dibromäthan—Cyclohexan  $\Delta G^E = 135$  cal/mol, im Vergleich zur alten Rechnung von *Neckel* und *Volk*<sup>2</sup>, welche 55 cal/mol lieferte, und zum experimentellen Wert von 198 cal/mol.

Die verbleibende Differenz zwischen Rechnung und Experiment ist immer noch bedeutend, doch wurde schon früher festgestellt<sup>24</sup>, daß Mischungen zwischen polaren Molekülen und Cyclohexan durch besonders stark positive Abweichungen auffallen. Immerhin scheint der Gedankengang von *Neckel* und *Volk*<sup>2</sup>, wenn man ihn mit dem Formalismus für pseudoternäre Systeme<sup>23</sup> kombiniert, zu größenordnungsmäßig richtigen Resultaten zu führen. Auch der von *Neckel* und *Volk* angegebene „Aromateneffekt“ erscheint von der richtigen Größenordnung.

\* In Abb. 9 sollte die ausgezogene Kurve durchwegs oberhalb der strichlierten liegen. Das Überkreuzen der Kurven zeigt den Fehler der Integrationsmethode (Kap. III) an, welcher hier bei den großen Intervallen in  $x_1$  stärker ins Gewicht fällt.

<sup>21</sup> R. A. Ruehrwein und H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1620 (1943): 639; J. G. Aston, G. J. Szasz und H. L. Fink, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1135 (1943): 628; Munn und Kohler<sup>19</sup> (aus Anilimmischungen): 628; G. S. Parks, H. M. Huffman und S. B. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1032 (1930): 623; Ziegler und Andrews<sup>17</sup>: 652.

<sup>22</sup> Nach den  $C_p$ -Messungen von Ruehrwein und Huffman<sup>21</sup>.

<sup>23</sup> F. Kohler, in Vorbereitung (wird in Mh. Chem. eingereicht).

<sup>24</sup> Z. B.: F. Kohler, Chem. Techn. **18**, 272 (1966).