

Freie Mischungsenthalpie der Mischung von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan

Von

G. Miksch, E. Liebermann und Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1969)

Totaldampfdrucke des Systems 1,2-Dichloräthan + Cyclohexan wurden bei 13°, 20° und 32° C über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen. Für Cyclohexan-reiche Mischungen des Systems wurde ferner die Schmelzkurve bestimmt. Aus diesen Meßgrößen wurde die zusätzliche freie Mischungsenthalpie ΔG^E des Systems für verschiedene Temperaturen berechnet. Bei 20° C beträgt ΔG^E für die äquimolare Mischung 773 J/mol. Ein Vergleich mit Literaturangaben¹ über die Mischungswärme ($\Delta H = 1611$ J/mol für äquimolare Mischung bei 20° C) ergibt, daß die zusätzliche Mischungsentropie ΔS^E des Systems stark positiv ist. Eine Interpretation der Ergebnisse wird in einer anderen Arbeit² gegeben, wo auch Ergebnisse an anderen Dihalogenäthan + Kohlenwasserstoff-Systemen³ berücksichtigt werden.

Free Enthalpy of Mixing for the System 1,2-Dichloroethane—Cyclohexane

Total vapour pressures of the system 1,2-dichloroethane + cyclohexane were measured at 13°, 20° and 32° C over the total concentration interval. For mixtures rich in cyclohexane the

¹ A. E. Korveze, 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 mol⁻¹ bei 25° C, $\Delta H/(x_1 x_2) = 6000 + 350 (2 x_1 - 1) + 400 (2 x_1 - 1)^2$ J mol⁻¹ bei 42° C. Wir danken Frau Professor Korveze sehr für diese Privatmitteilung.

² F. Kohler, Mh. Chem. **100**, 1151 (1969).

³ E. Liebermann und F. Kohler, Mh. Chem. **99**, 2514 (1968). Dort auch Angaben über die Literatur von Dihalogenäthan-Kohlenwasserstoff-Systemen.

melting curve was also determined. From the measured quantities the excess free enthalpy of mixing ΔG^E was calculated. At 20° C ΔG^E equals 773 J/mole for an equimolar mixture. A comparison with literature data¹ on the heat of mixture ($\Delta H = 1611$ J/mole at 20° C for an equimolar mixture) shows that the excess entropy ΔS^E is strongly positive. An interpretation of the results has been given in another paper² where data on other dihalogenethane + hydrocarbon systems³ have been discussed also.

Einleitung

Mischungen von 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dibromäthan mit Benzol und Cyclohexan wurden vielfach untersucht^{2, 3}, da zwei Effekte an ihnen gut studiert werden können: 1. Die Variation des Konformationsgleichgewichtes zwischen der unpolaren *trans*-Form und der polaren *gauche*-Form von Dihalogenäthan mit Zusatz der unpolaren Komponente; 2. die spezielle Wechselwirkung zwischen der polaren *gauche*-Form von Dihalogenäthanen mit Benzol. Von den thermodynamischen Eigenschaften dieser vier Mischsysteme wurde lediglich die zusätzliche freie Mischungsenthalpie ΔG^E von 1,2-Dichloräthan + Cyclohexan bis jetzt noch nicht untersucht. Darüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet. Die zugrunde liegenden Meßgrößen sind die Totaldampfdrucke über den gesamten Konzentrationsbereich, sowie Messungen der Schmelzkurve für Cyclohexan-reiche Mischungen.

I. Experimentelle Methodik

Die Apparatur für statische Messungen des Totaldruckes wurde bereits an anderer Stelle beschrieben⁴. Wesentliche Merkmale dieser Apparatur sind: (1) Ein wirksames Entgasen⁵ sowie eine Kontrolle auf Reinheit und Gastreihheit der reinen Komponenten; (2) der Kontakt zwischen organischen Dämpfen und Hahnfett wird weitgehend vermieden; (3) es wird die Konzentration der tatsächlich mit dem Dampf im Gleichgewicht befindlichen Mischung bestimmt, und zwar mittels Präzisions-Dichtemessungen⁶; (4) die Druckmessung erfolgt durch ein offenes Quecksilbermanometer gegen Hochvakuum. Der maximale Gesamtfehler im Totaldruck beträgt $\pm 0,25$ mm Hg.

Auch die Apparatur zur Aufnahme der Schmelzkurve wurde bereits beschrieben⁷. Die Genauigkeit in der relativen Schmelzpunktmessung beträgt

⁴ H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. **81**, 456 (1950); L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, *ibid.* **82**, 63 (1951); A. Neckel und F. Kohler, *ibid.* **87**, 176 (1956); A. Neckel und H. Volk, *ibid.* **88**, 925 (1957). G. Miksch, Dissertation, Universität Wien, 1969.

⁵ H. Volk, A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. **87**, 246 (1956).

⁶ Wegen der Dichten von Dichloräthan + Cyclohexan vgl. E. Wilhelm, R. Schano, G. Becker, G. H. Findenegg und F. Kohler, *Transact. Faraday Soc.* **65**, 1443 (1969).

⁷ R. J. Munn und F. Kohler, Mh. Chem. **91**, 381 (1960); E. Liebermann und F. Kohler, Mh. Chem. **99**, 2514 (1968).

$\pm 0,003^\circ \text{C}$, bei konzentrierten Mischungen $\pm 0,01^\circ \text{C}$. Für die absolute Angabe der Temperatur kommt noch eine Unsicherheit von $\pm 0,005^\circ \text{C}$ hinzu.

1,2 Dichloräthan (Fluka, puriss.) wurde in einer Füllkörperkolonne mit 25 theoret. Böden fraktioniert destilliert und in Dunkelheit aufbewahrt, wobei der Dampf in Kontakt mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ war. Dichte und Brechungsindex betragen $d_4^{20} = 1,2528$, $n_D^{20} = 1,4450$. Cyclohexan (Riedel, für Chromatographie) wurde ebenso destilliert, anschließend umkristallisiert und im Dunkeln über Na-Draht aufbewahrt. Der Schmelzpunkt lag bei $6,53^\circ \text{C}$, Dichte und Brechungsindex waren $d_4^{20} = 0,7785$ bzw. $n_D^{20} = 1,4263$.

II. Meßergebnisse

Die bei 13° , 20° und $32,38^\circ \text{C}$ gemessenen Dampfdrucke sind in Tab. 1 zusammengefaßt, die gemessenen Schmelzpunkte in Tab. 2.

Tabelle 1. Die Totaldrucke des Systems 1,2-Dichloräthan-Cyclohexan bei 13° , 20° und $32,38^\circ \text{C}$ in mm Hg.

(x_1 = Molenbruch von Dichloräthan)

x_1	P_{13}	P_{20}	$P_{32,38}$
0,0000	55,98	78,26	134,96
0,0736	63,04	87,38	148,83
0,1549	66,98	92,57	157,21
0,1928	68,11	94,38	159,53
0,2347	69,45	96,04	162,07
0,3283	70,81	97,73	165,10
0,3741	70,96	98,06	165,96
0,4286	71,28	98,16	166,14
0,4508	71,24	98,15	166,08
0,4941	70,89	97,92	165,66
0,5726	70,36	97,42	164,52
0,6872	68,97	95,13	160,62
0,7543	67,00	92,46	156,42
0,8316	63,48	87,62	148,47
0,8823	60,07	83,38	141,64
0,9416	54,57	75,95	130,13
0,9715	50,46	70,53	122,18
0,9892	47,38	66,87	116,53
1,0000	45,56	64,18	112,48

Tabelle 2. Die Schmelzpunkte des Systems Dichloräthan—Cyclohexan

(x_1 = Molenbruch von Dichloräthan)

x_1	$t, ^\circ \text{C}$	x_1	$t, ^\circ \text{C}$
0,00000	6,533	0,04853	— 4,022
0,02104	1,660	0,09981	— 13,102
0,03141	— 0,583	0,13920	— 18,918
0,03852	— 2,034	0,16939	— 22,885

III. Auswertung der Dampfdruckmessungen

Die Partialdrücke der beiden Komponenten wurden aus der Totaldruckkurve durch numerische Integration der *Duhem—Margules*-Gleichung berechnet. Unter der Voraussetzung idealen Verhaltens der Gasphase gilt:

$$dy = \frac{y(1-x)}{P(y-x)} dP. \quad (1)$$

Dabei bedeutet y den Molenbruch der Komponente 1 in der Gasphase, x jenen in der flüssigen Phase und P den Totaldruck. Gl. (1) ist eine Differentialgleichung vom Typ

$$\frac{dy}{dP} = f(y, P),$$

für welche, von Anfangswerten y_0, P_0 ausgehend, jeweils die Änderung von y für eine vorgegebene Änderung des P berechnet werden kann. Die numerische Auswertung wird nach einem Verfahren von *Runge* und *Kutta*⁸ durchgeführt, welches Δy für vorgegebenes ΔP bis zu dem vierten Glied der entsprechenden *Taylor*-Entwicklung exakt wiedergibt. Bei der Integration muß in Richtung von steigendem P vorgegangen werden, d. h. in Richtung auf die Knoten der Differentialgleichung⁹. Die Glättung der Totaldruckkurve für die Integration sowie die Wahl der Ausgangspunkte erfolgt nach dem Beispiel einer früheren Arbeit¹⁰.

Zur Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens der Gasphase wurden zunächst nach Gl. (1) die ungefähren Werte der Partialdrücke P_1 und P_2 erhalten und in Näherungswerte der Fugazitäten P_1^* und P_2^* umgerechnet:

$$\begin{aligned} P_1^* &= P_1 e^{-\frac{P}{RT} [B_{11} + (1-y)^2 \Delta B_{11}]} \\ P_2^* &= P_2 e^{-\frac{P}{RT} [B_{22} + y^2 \Delta B_{22}]} \end{aligned} \quad (2)$$

In Gl. (2) sind B_{11} und B_{22} die 2. Virialkoeffizienten der reinen Komponenten 1 und 2, und ΔB_{12} gibt die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten der Mischung B_m vom additiven Verhalten wieder:

$$B_m = yB_{11} + (1-y)B_{22} + y(1-y)\Delta B_{12}. \quad (3)$$

Ein genauerer Ansatz für den zweiten Virialkoeffizienten der Mischung wäre nur bei Vorliegen von verlässlichen Daten für die Gasmischung gerechtfertigt.

⁸ C. Runge und H. König, Vorlesungen über numerisches Rechnen, Berlin 1924, p. 286. F. Kohler, Mh. Chem. **82**, 913 (1951).

⁹ A. Huber, Mh. Chem. **82**, 500 (1951).

¹⁰ G. Miksch, F. Ratkovics und F. Kohler, J. Chem. Thermodynamics **1**, 257 (1969).

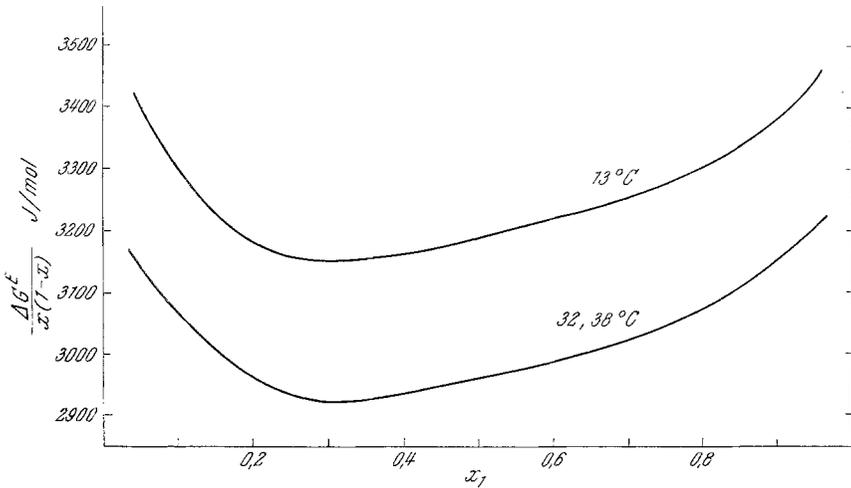


Abb. 1. Die Funktion $\Delta G^E/x_1 x_2$ des Systems Dichloräthan—Cyclohexan (x_1 = Molenbruch von Dichloräthan)

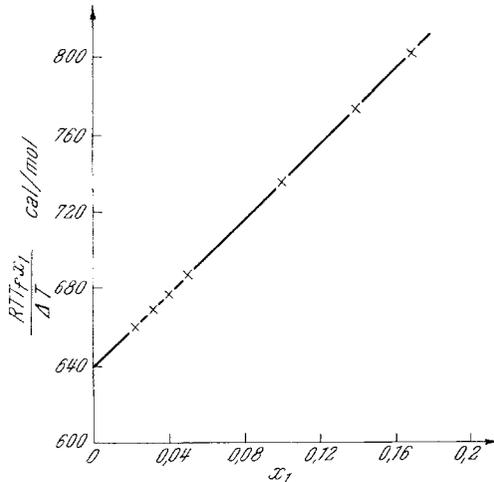


Abb. 2. Zur Extrapolation der Schmelzwärme von Cyclohexan (Energie in cal/mol zu Vergleichszwecken³)

Mit den Näherungswerten der Fugazitäten P_1^* und P_2^* werden nun die Größen P und y in Gl. (1) durch

$$P^* = P_1^* + P_2^* \quad y^* = P_1^*/(P_1^* + P_2^*) \quad (4)$$

ersetzt und mit diesen die Integration wiederholt. Dadurch erhält man verbesserte Werte der Fugazitäten, welche sich auch bei abermaliger

Integration nicht mehr verändern. Die der Literatur^{11, 12} entnommenen Virialkoeffizienten von Dichloräthan(1) und Cyclohexan(2) sowie die abgeschätzten Werte der Korrektur ΔB_{12} sind in Tab. 3 angegeben.

Ein Kriterium für die Genauigkeit der Integration ist das Zusammenreffen beider Kurvenäste bei dem Azeotrop sowie die Konstruktion von *Nowotny* und *Orlicek*¹³ für die Azeotropkonzentration. Für die

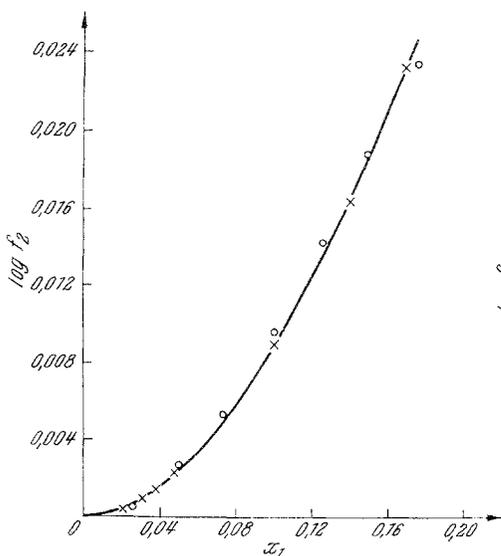


Abb. 3.

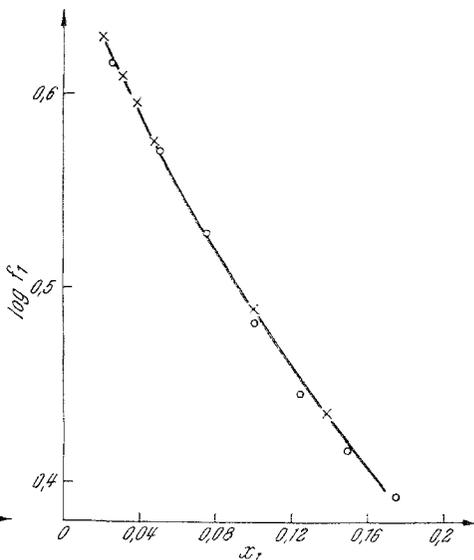


Abb. 4.

Abb. 3. Der dekadische Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten von Cyclohexan in Mischungen mit Dichloräthan bei 6,5° C nach der Schmelzkurve (Kreuze) im Vergleich zu Werten nach der Dampfdruckmessung (Kreise)

Abb. 4. Der dekadische Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten von Dichloräthan in Mischungen mit Cyclohexan bei 6,5° C nach der Schmelzkurve (Kreuze) im Vergleich zu Werten nach der Dampfdruckmessung (Kreise)

Tabelle 3. Die verwendeten Virialkoeffizienten für das System Dichloräthan(1) — Cyclohexan(2) (in cm³/mol)

t , °C	B_{11}	B_{22}	ΔB_{12}
13	— 1599	— 2011	300
20	— 1480	— 1892	200
32,38	— 1269	— 1681	100

¹¹ Extrapoliert nach der Dissertation *R. H. W. Sieh*, Techn. Hochsch. Delft (Holland), 1964.

¹² *F. G. Waelbroeck*, *J. Chem. Physics* **23**, 749 (1955).

¹³ *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*, *Mh. Chem.* **81**, 792 (1950).

Zusammensetzung des Azeotrops ergab sich bei allen Meßtemperaturen $x_1 = 0,44$. In der Literatur¹⁴ ist für Siedepunktmessungen (760 mm Hg) eine Azeotropkonzentration von $x_1 = 0,455$ angegeben. Die errechneten Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Dabei sind jene Werte, bei denen die Korrektur für nichtideales Verhalten der Dampfphase angebracht wurde, mit einem Stern gekennzeichnet. Aus diesen Werten wurde die zusätzliche freie Mischungsenthalpie berechnet, die in Abb. 1 in der Form $\Delta G^E/x_1 x_2$ dargestellt ist. Aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG^E läßt sich ΔH berechnen. Dieses stimmt mit gemessenen Werten¹ innerhalb von $\pm 3\%$ überein.

Tabelle 4. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von 1,2-Dichloräthan—Cyclohexan bei 13°, 20° und 32,38° C ohne Korrektur und mit Korrektur (gestern) für nichtideales Verhalten der Gasphase

x_1	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
13° C										
$\ln f_1$	1,2531	1,0666	0,8280	0,6604	0,3554	0,2326	0,1288	0,0642	0,0191	0,0047
$\ln f_1^*$	1,2502	1,0626	0,8239	0,6566	0,3551	0,2326	0,1288	0,0641	0,0188	0,0043
$\ln f_2$	0,0060	0,0212	0,0619	0,1177	0,3176	0,4693	0,6615	0,8553	1,1181	1,2945
$\ln f_2^*$	0,0057	0,0210	0,0617	0,1175	0,3149	0,4661	0,6583	0,8524	1,1161	1,2937
20° C										
$\ln f_1$	1,1890	1,0214	0,7987	0,6248	0,3440	0,2214	0,1250	0,0630	0,0170	0,0047
$\ln f_1^*$	1,1850	1,0162	0,7934	0,6200	0,3435	0,2214	0,1250	0,0629	0,0168	0,0043
$\ln f_2$	0,0063	0,0198	0,0580	0,1162	0,2944	0,4461	0,6237	0,8105	1,0786	1,2287
$\ln f_2^*$	0,0060	0,0196	0,0578	0,1158	0,2910	0,4421	0,6197	0,8068	1,0759	1,2275
32,38° C										
$\ln f_1$	1,0929	0,9480	0,7164	0,5607	0,3155	0,2012	0,1136	0,0574	0,0153	0,0044
$\ln f_1^*$	1,0862	0,9397	0,7084	0,5539	0,3147	0,2012	0,1136	0,0573	0,0151	0,0040
$\ln f_2$	0,0051	0,0172	0,0567	0,1083	0,2730	0,4128	0,5749	0,7441	0,9877	1,1181
$\ln f_2^*$	0,0047	0,0169	0,0563	0,1076	0,2683	0,4072	0,5692	0,7387	0,9836	1,1161

IV. Auswertung der Schmelzkurve

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten f_2 der aus der Mischung auskristallisierenden Komponente 2 (Cyclohexan) erfolgt nach Gl. (5)³

$$\ln f_2 = -L'' \Delta T / (RTT_F) + \Delta C_p'' \Delta T^2 / (2RTT_F) - a \Delta T^3 / (6RT) + \quad (5)$$

$$+ \partial \ln f_2 / \partial T \cdot (T_f - T) - \ln x_2.$$

Darin bedeutet T_f den Schmelzpunkt der reinen Komponente, welche aus der Mischung auskristallisiert, L'' die Schmelzwärme, $\Delta C_p''$ die

¹⁴ *Lecat, L'Azéotropisme, Brussels: 2nd Edition 1949.*

Differenz der Molwärme von fester und flüssiger Phase dieses Stoffes, wobei sich L'' und $\Delta C_p''$ auf die Temperatur T_f beziehen. T ist die Temperatur, bei welcher die feste Phase der Komponente 2 mit der Mischung (Molenbruch x_2) im Gleichgewicht steht, $\Delta T = T_f - T$, und R ist die Gaskonstante.

Der dritte Term auf der rechten Seite von Gl. (5) korrigiert für die Temperaturabhängigkeit der Differenz der Molwärme von fester und

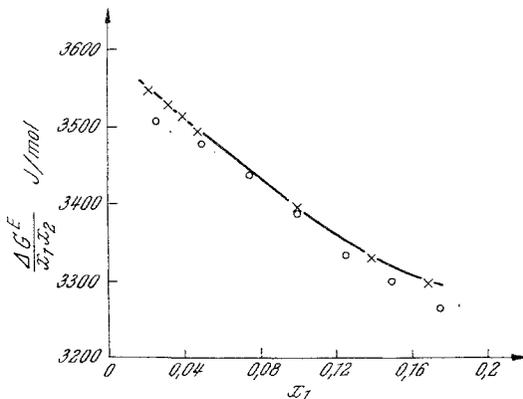


Abb. 5. Die Funktion $\Delta G^E/x_1 x_2$ des Systems Dichloräthan—Cyclohexan bei 6,5° C nach Dampfdruckmessungen (Kreise) und Bestimmung der Schmelzkurve (Kreuze)

flüssiger Phase; und zwar wurde diese Temperaturabhängigkeit folgendermaßen angesetzt:

$$\Delta C_p/T = \Delta C_p''/T_F + a(T - T_F). \quad (6)$$

Gl. (6) definiert die in Gl. (5) verwendete Größe a . Die Schmelzwärme wurde durch Extrapolation von $RT_F T x_1/\Delta T$ gegen $x_1 \rightarrow 0$ bestimmt⁷ (Abb. 2). Es ergab sich $L'' = 640$ cal/mol. Die Extrapolation ist hier sicherer als bei der Mischung mit Dibromäthan, welche zu 628 cal/mol führte³. Für $\Delta C_p''$ wurde 2,8 cal/grad mol, für $a = -0,00029$, cal/grad³ mol eingesetzt¹⁵. Die Größe $\partial \ln f_1/\partial T$ wurde berechnet, indem Messungen der Mischungswärme¹ mit Hilfe der Wärmekapazitäten der Mischung⁶ auf 6,5° C extrapoliert wurden.

Aus den gemessenen Werten von $\ln f_2$ wurde durch Integration³ der Gibbs—Duhem-Differentialgleichung $\ln f_1$ berechnet. Dazu wurde der Wert von $\ln f_1$ für $x_1 = 0,16939$ der Auswertung der Dampfdruckmessungen entnommen und auf 6,5° C umgerechnet. Die Abb. 3, 4 und 5

¹⁵ R. A. Rührwein und H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1620 (1943).

zeigen $\ln f_2$, $\ln f_1$ und $\Delta G^E/x_1 x_2$ für $6,5^\circ \text{C}$. Dabei sind auch diejenigen Punkte verzeichnet, welche sich aus den Dampfdruckmessungen für diese Temperatur ergeben. Die Übereinstimmung ist nahezu vollkommen.

Eine vollständige Vermessung der Schmelzkurve von Dichloräthan—Cyclohexan wurde von *Tschamler*¹⁶ vorgenommen. Allerdings ist die Meßunsicherheit mit $\pm 0,2^\circ \text{C}$ angegeben, so daß eine exakte Auswertung bei den Randkonzentrationen nicht möglich ist. Doch erhält man aus einer Auswertung der Meßpunkte im Mittelbereich des Konzentrationsintervalles für eine äquimolare Mischung $\Delta G^E = 816 \text{ J/mol}$ in guter Übereinstimmung zu den hier angegebenen Daten.

Wegen einer Interpretation der hier mitgeteilten Daten sei auf eine ausführliche Arbeit² verwiesen.

¹⁶ *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 508 (1948).