

## Thermodynamik des Systems n-Dekan—Aceton, 2. Mitt.

Von

O. Azócar\* und J. Edwards

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1970)

### *Thermodynamics of the Systeme n-Decane—Acetone*

The partial miscibility of the system n-decane—acetone is measured by lowering the temperature of pre-prepared samples and an attempt to express these results in a symmetric form is made.

Die partielle Mischbarkeit im System n-Dekan—Aceton wird durch Senken der Temperatur vorgerichteter Proben bestimmt. Es wird versucht, diese Ergebnisse in symmetrischer Form darzustellen.

### Einleitung

Dampfdruckmessungen ergaben, daß die Mischungswärme dieses Systems mit zunehmender Temperatur steigt, ein Zeichen für die Existenz einer Mischungslücke<sup>1</sup>. Die graphische Darstellung der  $G^E$ -Funktion gab — 5° C als obere kritische Mischungstemperatur.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung und Trocknung der Chemikalien wurde mit besonderer Sorgfalt vorgenommen<sup>2</sup>, um Störungen durch eine dritte Komponente zu vermeiden.

Aceton (Merck, 99,3%) wurde mit Sikkon (Fluka) 12 Stdn. getrocknet, destilliert und die mittlere Fraktion über  $K_2CO_3$  in einer speziell entworfenen Zelle aufgefangen.

n-Dekan (Fluka) wurde mit Na 3 Stdn. gekocht, dann in einer 1 m-hohen adiabatischen Kolonne destilliert (Rückflußverhältnis 5:1; Sdp. 760 174,1° C und die mittlere Fraktion über Natriumband aufgehoben. Beide Chemikalien wurden als gaschromatographisch einheitlich befunden.

\* Als Teil der Erfordernisse für den Titel eines Licenciado en Química der Pontificia Universidad Católica de Chile.

<sup>1</sup> J. Edwards, Mh. Chem. **100**, 2066 (1969).

<sup>2</sup> F. B. Guthrie, Phil. Mag. **18**, 500 (1884); V. Rothmund, Z. Phys. Chem. **26**, 433 (1898); H. Wolff und K. Bernstorff, Z. phys. Chem. [N. F.] **14**, 208 (1958).

Die Meßzellen waren 10 cm lange Duran-50-Röhren, an einem Ende mit Teflon-Nadelventilen versehen, um Kontakt mit Vakuumfett zu vermeiden; an der Innenwand der Zelle waren, wie bei einer *Vigreux*-Kolonne, Häkchen angebracht, um Turbulenz während der Messung hervorzurufen.

Zwischen Ventil und Zelle war eine Verengung zum Abschmelzen vorgesehen. Die Komponenten wurden unter Vak. in die Zellen destilliert und mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Mischung kam nicht mit fremden Substanzen in Kontakt.

An der Abschmelzstelle wurde ein Glasstab befestigt und die Zelle an einen elektrischen Rührmotor angeschlossen.

Als Bad wurde ein Dreimantel-Dewargefäß verwendet, wobei der äußere Teil als Vakuummantel diente, der mittlere zum Methanoldurchfluß; der innere, auch mit Methanol gefüllt, enthielt die Meßzelle, einen kalibrierten Thermistor für die Temperaturablesung (Haake Modell TP) und -regulierung des Methanols mittels eines Umlauf-Thermostaten (Haake KT 62).

Neben der rotierenden Meßzelle wurde eine zweite, mit Methanol gefüllte Zelle angebracht, um eine ständige Vergleichsmöglichkeit zu haben, wenn die ersten Trübungserscheinungen auftreten.

Nach der ungefähren Festsetzung der Temperaturgrenzen wurde durch elektrische Steuerung eine Erniedrigung von  $0,05^\circ \text{C}/\text{Std.}$  eingestellt, bis eine schwache Trübung erschien; dieser Zustand wurde 30 Min. aufrechterhalten, die Temperatur wieder erhöht und wieder erniedrigt ( $0,02^\circ \text{C}/\text{Std.}$ ) bis zum erneuten Auftreten der Trübung.

Manchmal war es uns nicht möglich, subjektive Faktoren zu vermeiden. Wir versuchten dieses durch mehrmalige Ablesung auszugleichen.

### Fehlerbetrachtung und Ergebnisse

Der Fehler des Molenbruches war  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  und der maximale Temperaturfehler  $\pm 0,02^\circ \text{C}$ . Bei Ablesung 25 erschienen Kristalle bei  $-30,55^\circ \text{C}$ . Der nach *Mathias—Cailletet* berechnete kritische Punkt ist ein oberer kritischer Punkt; er liegt bei  $-6,39^\circ \text{C}$ ; die n-Dekan-Konzentration betrug 28,9 Mol%. Abb. 1 und Tab. 1 zeigen die gemessenen Werte.

*Wolff* und *Bernstorff*<sup>3</sup> weisen mit Nachdruck darauf hin, daß die kritische Zusammensetzung solcher Systeme eine Schwankung zwischen 73 Mol% für Äthan und 37,8 Mol% für n-Nonan zeigen; diese Grenzen sind noch größer (bis 29,8 Mol%) für n-Dekan. Die Veränderung der kritischen Zusammensetzungen für die von diesen Autoren zuletzt studierten zwei Systeme ist sehr klein und konstant (57,3 Gew%). Wir stellten in unserem System 49,9 Gew% n-Dekan fest.

Die *Wolff*schen Kurven können mit Ausnahme von Äthan und Propan durch Parallelverschiebung zu Deckung gebracht werden und zeigen einen horizontalen Teil zwischen 35 und 70 Mol% Alkan. In unserem System lag der horizontale Teil niedriger, zwischen 25 und 37 Mol% n-Dekan.

<sup>3</sup> H. Wolff und K. Bernstorff, Z. Elektrochem. **62**, 1093 (1958).

## Diskussion

Wenn wir nach *Malesinski*<sup>4</sup> unsere Werte als Funktion des Bruches

$$Z_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i} \quad (1)$$

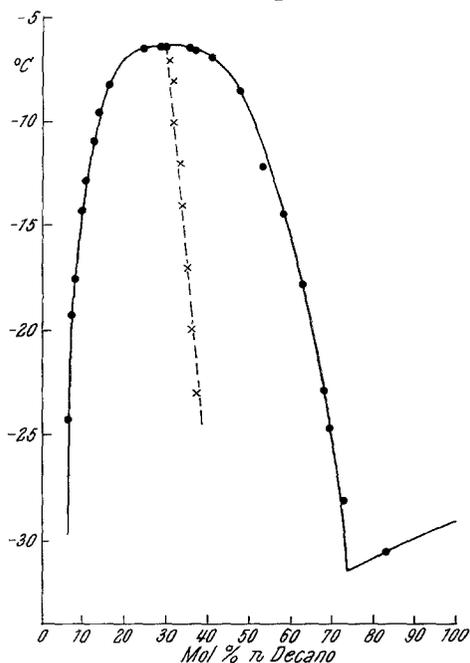


Abb. 1. Mol% n-Decan

graphisch darstellen, wobei  $q_i$  eine Konstante des betrachteten Systems ist, sollte man eine symmetrische Kurve in bezug auf die Gerade  $Z = 1/2$  erhalten, falls für eine Temperatur  $T$

$$Z_1 = Z_2' \text{ bzw. } Z_2 = Z_1' \quad (2)$$

gilt.

Aus (1) und (2) erhalten wir

$$\left(\frac{q_2}{q_1}\right)^2 = \frac{x_1 x_1'}{x_2 x_2'} \quad (3)$$

und für  $T = T_j =$  kritische Temperatur

$$\left(\frac{q_2}{q_1}\right) = \frac{c_{x_1}}{c_{x_2}} \quad (4)$$

mit  $c_{x_1} =$  kritische Konzentration.

<sup>4</sup> W. *Malesinski*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. VIII, 67 (1960).

Tabelle 1

Vorlage Nr.	Mol % n-Dekan	Gew% n-Dekan	Gleichgewicht	Beobachtungen
1	6,5	14,56	— 24,34	feine Tröpfchenschleier, dann
2	6,7	14,97	— 19,32	Bildung von zwei Schichten
3	8,1	15,16	— 17,66	
4	9,4	20,27	— 14,28	feine Tröpfchenschleier, dann
5	10,9	23,06	— 12,86	Opaleszenz
6	12,2	25,32	— 10,95	
7	13,5	27,67	— 9,55	
8	13,6	27,84	— 9,35	Opaleszenz
9	15,9	31,66	— 8,15	
10	23,6	43,08	— 6,34	feine Tröpfchenschleier, dann
11	24,4	44,16	— 0,44	Opaleszenz
12	28,5	49,41	— 6,42	
13	29,3	50,39	— 6,28	Opaleszenz
14	35,2	57,10	— 6,44	
15	35,8	57,74	— 6,43	
16	36,5	58,48	— 6,48	
17	40,8	62,81	— 6,85	Opaleszenz
18	47,8	69,17	— 6,42	
19	52,6	73,11	— 12,1	
20	58,3	77,41	— 14,42	
21	63,6	81,07	— 17,74	kleine Tröpfchen, dann Trübung
22	68,8	84,39	— 23,72	
23	69,60	84,87	— 24,72	
24	71,7	89,19	— 28,15	
25	82,8	92,11	— 30,55	Auftreten einer festen Phase
kritischer Punkt	28,9	49,90	— 6,39	nach <i>Mathias—Cailletet</i>

Tabelle 2

Temperatur, °C	Molenbruch n-Dekan		$\frac{q_2}{q_1}$
	Phase I	Phase II	
— 23	0,075	0,685	2,38
— 20	0,077	0,663	2,47
— 17	0,081	0,632	2,57
— 14	0,095	0,583	2,61
— 12	0,110	0,545	2,60
— 10	0,130	0,505	2,50
— 8	0,160	0,460	2,58
— 7	0,187	0,418	2,46
— 6,39 *		0,289	2,46

\* Obere kritische Mischungstemperatur.

Nach Formel (3) ist  $q_2/q_1$  eine Funktion der Temperatur, die charakteristisch für jedes System ist, das eine Mischungslücke zeigt.

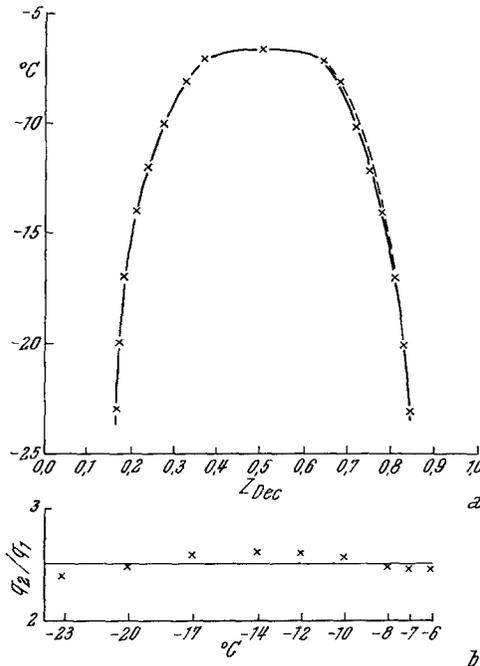


Abb. 2

Tabelle 3

Mol% Aceton	Mol% n-Dekan im Gleichgewicht (Abb 1)	Mol% n-Dekan im Gleichgewicht nach (5)
30	7,1	6,41
40	9,0	9,63
50	13,8	13,9
60	19,5	19,4

Wenn diese Funktion eines bestimmten Systems einen konstanten Wert für den ganzen Temperaturbereich erreicht, dann erhält man eine symmetrische Kurve durch die Transformation (1),

Die nach Gl. (3) bzw. (4) berechneten Werte von  $q_2/q_1$  zeigen die Tab. 2 und die Abb. 2a.

Die Abb. 2b zeigt die Werte  $q_2/q_1$  für verschiedene Temperaturen.

Die punktierte Linie der Abb. 2 a zeigt das Spiegelbild des linken Teiles.

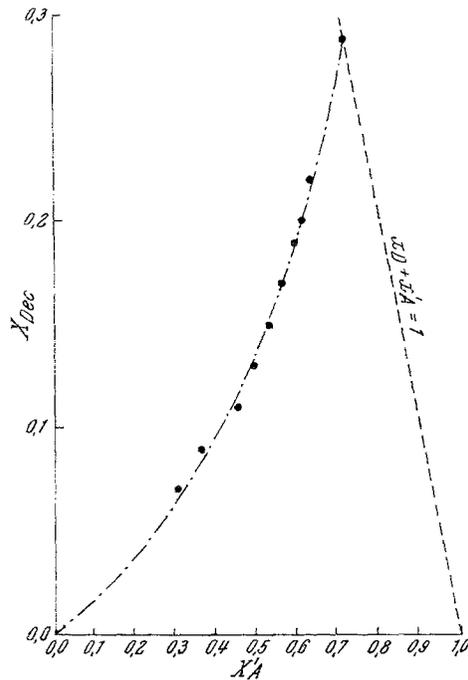


Abb. 3. Zusammensetzung der koexistierenden Phasen

Wenn die Werte für  $q_2/q_1$  bekannt sind, ist es leicht, aus Gl. (2) eine Beziehung zwischen den Konzentrationen der im Gleichgewicht stehenden Phasen zu erhalten; man erhält

$$x_2 = \frac{x_1'}{x_1' + x_2' \frac{q_2}{q_1}}$$

in unserem System also

$$x_2 = \frac{x_1'}{6,25 - 5,25 x_1'} \quad (5)$$

Tab. 3 und Abb. 3 zeigen die nach Abb. 1 und Gl. (5) berechneten Werte.