

## Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte und Stoffwerte des Systems 1,1-Dichloräthan/Chloroform/1,2-Dichloräthan

Von

F. Göllés, O. Wolfbauer und F. Still

Aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität und aus dem Institut für Pharmakognosie  
der Universität in Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1975)

*Vapor—liquid Equilibria and Physical Properties of the System  
1,1-Dichloroethane(1)/Trichloromethane(2)/1,2-Dichloroethane(3)*

Isobaric data of the three binary and the ternary system were measured at the pressures 550, 400, and 250 Torr. The systems exhibit almost ideal behaviour.

In addition to this, measurements of the values of density, viscosity and surface tension were performed.

### Einleitung

Das untersuchte Dreistoffgemisch tritt in der Praxis bei der Erzeugung von 1,2-Dichloräthan auf, da hier 1,1-Dichloräthan und  $\text{CHCl}_3$  als Nebenprodukte anfallen.

Über das ternäre System liegen keine Literaturangaben vor; die drei binären Systeme wurden von *Kaplan* und *Monachowa*<sup>1</sup> bzw. *Kirejew* und *Monachowa*<sup>2</sup> bei Atmosphärendruck untersucht und beschrieben. Obwohl auf Grund dieser Messungen ein nahezu ideales Verhalten der untersuchten Systeme zu erwarten war, stellten sich die Verfasser die Aufgabe, die Phasengleichgewichte bei verschiedenen Drucken — 550, 400 und 250 Torr — sowohl für das ternäre als auch für die drei binären Systeme zu untersuchen. Neben den Phasengleichgewichten sollten auch die Dichte, die Zähigkeit und die Oberflächenspannung der Systeme untersucht werden, da in der Literatur zwar die Daten für die Einzelstoffe<sup>3</sup>, nicht aber für die Gemische zu finden waren.

### Experimenteller Teil

Die Bestimmung der Phasengleichgewichte wurde mit Hilfe einer Umlaufapparatur nach *Stage*<sup>4</sup> vorgenommen. Die Gleichgewichtstemperaturen wurden unter Verwendung eines Thermistors (Toleranz  $\pm 0,5$  °C)

ermittelt, die Drucke mit einem Vakuumkonstanthalter auf 0,2 Torr genau eingestellt.

Zur Analyse verwendet wurde ein Hewlett-Packard-Chromatograph mit Flammen-Ionisations-Detektor. Zur Trennung geeignet erwies sich eine Carbowax-20-M-Säule (Länge 2 m, Durchmesser 1/8", Füllung 10% Carbowax auf Chromosorb W).

Tabelle 1. *System 1,1-Dichloräthan/1,2-Dichloräthan, ausgeglichene Werte nach Wilson*

| X      | Y                           | T      | X      | Y              | T      | X      | Y              | T      |
|--------|-----------------------------|--------|--------|----------------|--------|--------|----------------|--------|
| 0,9000 | 0,9510                      | 322,26 | 0,9530 | 0,9696         | 312,96 | 0,7690 | 0,8997         | 301,36 |
| 0,8800 | 0,9437                      | 323,26 | 0,9600 | 0,9725         | 312,46 | 0,6560 | 0,8336         | 302,86 |
| 0,8300 | 0,9248                      | 324,16 | 0,9000 | 0,9509         | 313,56 | 0,5470 | 0,7545         | 305,96 |
| 0,7500 | 0,8892                      | 324,66 | 0,8550 | 0,9350         | 314,46 | 0,5380 | 0,7459         | 307,96 |
| 0,7200 | 0,8732                      | 326,06 | 0,7970 | 0,9114         | 315,86 | 0,5300 | 0,7391         | 308,36 |
| 0,6200 | 0,8129                      | 327,26 | 0,7600 | 0,8947         | 316,36 | 0,5250 | 0,7348         | 308,66 |
| 0,5650 | 0,7733                      | 328,16 | 0,7280 | 0,8788         | 317,01 | 0,4540 | 0,6707         | 311,36 |
| 0,4800 | 0,7028                      | 329,45 | 0,6850 | 0,8556         | 317,71 | 0,3940 | 0,6104         | 312,66 |
| 0,4650 | 0,6887                      | 330,46 | 0,6470 | 0,8330         | 318,46 | 0,3810 | 0,5962         | 313,26 |
| 0,4300 | 0,6545                      | 332,06 | 0,6060 | 0,8061         | 319,56 | 0,3380 | 0,5472         | 315,56 |
| 0,4100 | 0,6339                      | 333,16 | 0,5750 | 0,7842         | 320,46 | 0,2990 | 0,5000         | 315,96 |
| 0,3800 | 0,6017                      | 334,46 | 0,5200 | 0,7417         | 321,86 | 0,2720 | 0,4636         | 318,46 |
| 0,3150 | 0,5263                      | 335,91 | 0,4550 | 0,6856         | 322,36 | 0,2310 | 0,4071         | 319,36 |
| 0,2650 | 0,4613                      | 338,46 | 0,4300 | 0,6616         | 323,16 | 0,2040 | 0,3671         | 320,56 |
| 0,3000 | 0,5072                      | 337,16 | 0,4050 | 0,6365         | 324,06 | 0,1930 | 0,3501         | 321,26 |
| 0,2300 | 0,4125                      | 339,56 | 0,3430 | 0,5686         | 326,16 | 0,1580 | 0,2946         | 322,36 |
| 0,2000 | 0,3680                      | 340,96 | 0,3200 | 0,5413         | 326,86 | 0,1490 | 0,2799         | 322,56 |
| 0,1500 | 0,2887                      | 341,66 | 0,2700 | 0,4780         | 327,71 | 0,0870 | 0,1722         | 322,96 |
| 0,1300 | 0,2548                      | 342,26 | 0,1700 | 0,3306         | 330,96 |        |                |        |
| 0,1350 | 0,2632                      | 342,76 | 0,2100 | 0,3930         | 330,01 |        |                |        |
| 0,0900 | 0,1830                      | 343,56 | 0,0650 | 0,1405         | 334,36 |        |                |        |
| 0,0700 | 0,1450                      | 344,16 | 0,0450 | 0,0994         | 335,46 |        |                |        |
| 0,0500 | 0,1056                      | 344,56 | 0,1150 | 0,2362         | 332,86 |        |                |        |
|        |                             |        | 0,0800 | 0,1703         | 333,46 |        |                |        |
|        | $p = 550$ Torr              |        |        | $p = 400$ Torr |        |        | $p = 250$ Torr |        |
|        | Mittl. absol. Fehler: 0,019 |        |        | 0,010          |        |        | 0,032          |        |
|        | Mittl. rel. Fehler: 0,026   |        |        | 0,018          |        |        | 0,009          |        |

Die Säulentemp. betrug 90 °C, die Detektor- und Injektortemp. je 150 °C. Bei einer Trägergasmenge von 60 ml/min N<sub>2</sub> wurden nachstehende Retentionszeiten erhalten: 1,1-Dichloräthan 70 sec, CHCl<sub>3</sub> 124—128 sec und 1,2-Dichloräthan 169—171 sec.

Die Bestimmung der Dichten der Gemische wurde durch Wägung der thermostatierten Mischungen in 20 ml-Pyknometern vorgenommen. Die Zähigkeiten wurden mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters, die Oberflächenspannung mit einem Fischer-Tensiomat bestimmt.

## Ergebnisse

## a) Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte

Die untersuchten Systeme zeigten nahezu ideales Siedeverhalten. Die aufgenommenen Siedediagramme (Tab. 1, 2, 3) entsprechen weitgehend den in der Lit.<sup>1, 2</sup> für die drei binären Systeme bei Atmosphärendruck angegebenen Kurven. Unter Verwendung von Dampfdruckdaten

Tabelle 2. System 1,1-Dichloräthan/ $\text{CHCl}_3$ , ausgeglichene Werte nach Wilson

| X                           | Y      | T      | X              | Y      | T      | X              | Y      | T      |
|-----------------------------|--------|--------|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| 0,2050                      | 0,2151 | 324,21 | 0,1800         | 0,1921 | 315,50 | 0,9700         | 0,9573 | 300,46 |
| 0,9750                      | 0,9773 | 321,11 | 0,9700         | 0,9722 | 312,46 | 0,0330         | 0,0343 | 303,81 |
| 0,9330                      | 0,9388 | 321,51 | 0,1300         | 0,1394 | 315,51 | 0,9330         | 0,9241 | 301,01 |
| 0,8950                      | 0,9035 | 321,66 | 0,0400         | 0,0432 | 315,51 | 0,8800         | 0,8843 | 301,66 |
| 0,7400                      | 0,7565 | 321,86 | 0,9300         | 0,8934 | 312,86 | 0,7400         | 0,7740 | 302,06 |
| 0,5900                      | 0,6093 | 323,16 | 0,9000         | 0,9067 | 313,36 | 0,5830         | 0,6271 | 302,46 |
| 0,4400                      | 0,4581 | 323,56 | 0,8100         | 0,8215 | 314,16 | 0,4550         | 0,4935 | 302,86 |
| 0,3800                      | 0,3966 | 324,06 | 0,5750         | 0,5939 | 314,51 | 0,3600         | 0,3899 | 302,96 |
| 0,2600                      | 0,2724 | 324,16 | 0,4500         | 0,4695 | 314,66 | 0,2600         | 0,2795 | 303,26 |
| 0,2150                      | 0,2255 | 324,06 | 0,3700         | 0,3886 | 315,06 | 0,2250         | 0,2409 | 303,26 |
| 0,1800                      | 0,1889 | 324,36 | 0,2600         | 0,2756 | 315,16 | 0,2150         | 0,2300 | 303,56 |
| 0,1250                      | 0,1313 | 324,41 | 0,2200         | 0,2340 | 315,21 | 0,1800         | 0,1917 | 303,61 |
| 0,0400                      | 0,0420 | 324,46 | 0,2100         | 0,2235 | 315,46 | 0,1250         | 0,1320 | 303,71 |
| $p = 550$ Torr              |        |        | $p = 400$ Torr |        |        | $p = 250$ Torr |        |        |
| Mittl. absol. Fehler: 0,015 |        |        | 0,009          |        |        | 0,005          |        |        |
| Mittl. rel. Fehler: 0,019   |        |        | 0,017          |        |        | 0,015          |        |        |

der Reinstoffsysteme nach dem VDI-Wärmeatlas<sup>3</sup>, die nach der Gleichung von *Van Laar*<sup>5</sup> ausgeglichen wurden<sup>6</sup>, wurden die drei binären Systeme nach der *Wilson*-Gleichung<sup>7</sup> korreliert.

Die verwendeten Dampfdruckdaten sowie die erhaltenen *Wilson*-Parameter bringt Tab. 4.

Das ternäre System wurde ebenso vermessen, die Ergebnisse zeigt Tab. 5. Aus den gemessenen unabhängigen Variablen — Druck und Molenbrüche der flüssigen Phase — wurden unter Verwendung eines Programmes aus<sup>8</sup> mit Hilfe der in Tab. 4 angegebenen *Wilson*-Parameter der binären Systeme die abhängigen Variablen Temperatur ( $T$ ) und Zusammensetzung der Dampfphase errechnet.

Die gleiche Berechnung wurde auch unter Annahme der Idealität ( $\gamma = 1$ ) der flüssigen Phase durchgeführt. Da diese Form der Berechnung eine praktisch gleich gute Annäherung an die experimentellen Werte lieferte, wurden nur diese Ergebnisse in die Tab. 5 aufgenommen.

Tabelle 3. *System CHCl<sub>3</sub>/1,2-Dichloräthan, ausgeglichene Werte nach Wilson*

| X                           | Y      | T      | X              | Y      | T      | X              | Y      | T      |
|-----------------------------|--------|--------|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| 0,1600                      | 0,2887 | 332,36 | 0,1330         | 0,2394 | 342,51 | 0,9700         | 0,9867 | 304,86 |
| 0,9730                      | 0,9875 | 316,21 | 0,9830         | 0,9921 | 325,06 | 0,8800         | 0,9432 | 305,56 |
| 0,9300                      | 0,9666 | 316,86 | 0,9570         | 0,9795 | 325,51 | 0,8500         | 0,9273 | 306,66 |
| 0,8270                      | 0,9123 | 318,66 | 0,8670         | 0,9331 | 327,16 | 0,8000         | 0,8995 | 307,31 |
| 0,7800                      | 0,8850 | 319,86 | 0,8530         | 0,9254 | 327,66 | 0,7400         | 0,8636 | 307,91 |
| 0,7400                      | 0,8608 | 320,06 | 0,8200         | 0,9068 | 328,01 | 0,6850         | 0,8291 | 308,56 |
| 0,7070                      | 0,8397 | 320,66 | 0,7800         | 0,8831 | 328,56 | 0,6400         | 0,7965 | 309,86 |
| 0,6770                      | 0,8197 | 321,16 | 0,7370         | 0,8563 | 329,41 | 0,6350         | 0,7932 | 309,31 |
| 0,6500                      | 0,8010 | 321,76 | 0,6730         | 0,8136 | 330,26 | 0,5850         | 0,7557 | 310,46 |
| 0,6240                      | 0,7824 | 322,16 | 0,6320         | 0,7842 | 331,21 | 0,5400         | 0,7197 | 311,46 |
| 0,5940                      | 0,7600 | 322,76 | 0,5770         | 0,7422 | 332,06 | 0,4640         | 0,6542 | 312,36 |
| 0,5770                      | 0,7468 | 323,26 | 0,5500         | 0,7205 | 332,36 | 0,4070         | 0,6003 | 313,16 |
| 0,5140                      | 0,6956 | 324,16 | 0,5000         | 0,6775 | 333,66 | 0,3830         | 0,5763 | 314,46 |
| 0,4740                      | 0,6604 | 325,06 | 0,4800         | 0,6596 | 333,91 | 0,3800         | 0,5734 | 314,26 |
| 0,4430                      | 0,6316 | 325,66 | 0,4640         | 0,6447 | 334,36 | 0,2900         | 0,4744 | 316,56 |
| 0,4100                      | 0,5996 | 326,16 | 0,3600         | 0,5397 | 336,51 | 0,2770         | 0,4585 | 317,56 |
| 0,3700                      | 0,5583 | 326,96 | 0,3350         | 0,5116 | 337,36 | 0,2000         | 0,3599 | 318,81 |
| 0,3330                      | 0,5176 | 327,76 | 0,2840         | 0,4515 | 338,10 | 0,1370         | 0,2673 | 320,16 |
| 0,3100                      | 0,4909 | 328,46 | 0,2500         | 0,4078 | 339,81 | 0,1240         | 0,2467 | 320,11 |
| 0,3470                      | 0,5330 | 327,86 | 0,2900         | 0,4589 | 338,01 | 0,1070         | 0,2182 | 320,95 |
| 0,2870                      | 0,4634 | 328,81 | 0,1750         | 0,3039 | 341,26 | 0,0970         | 0,2010 | 321,06 |
| 0,2500                      | 0,4167 | 329,56 | 0,1330         | 0,2396 | 342,16 | 0,0800         | 0,1703 | 321,71 |
| 0,5600                      | 0,7333 | 323,71 | 0,2500         | 0,4081 | 339,46 | 0,0670         | 0,1459 | 322,11 |
| $p = 550$ Torr              |        |        | $p = 400$ Torr |        |        | $p = 250$ Torr |        |        |
| Mittl. absol. Fehler: 0,011 |        |        | 0,006          |        |        | 0,005          |        |        |
| Mittl. rel. Fehler: 0,014   |        |        | 0,011          |        |        | 0,014          |        |        |

Tabelle 4. *Wilson-Konstanten der binären Systeme (1)/(2), (1)/(3) und (2)/(3), sowie Konstanten der verwendeten Dampfdruckgleichung*

| System            | $p$            | 550 Torr     | 400 Torr   | 250 Torr    |
|-------------------|----------------|--------------|------------|-------------|
| (1)/(2)           | $\Lambda_{12}$ | 97,12        | 20,85      | — 615,24    |
|                   | $\Lambda_{21}$ | — 97,47      | — 16,40    | 1501,11     |
| (1)/(3)           | $\Lambda_{12}$ | — 692,11     | — 652,87   | 192,47      |
|                   | $\Lambda_{21}$ | 2056,06      | 1830,23    | — 206,80    |
| (1)/(3)           | $\Lambda_{12}$ | 52,28        | 10,94      | 621,39      |
|                   | $\Lambda_{21}$ | — 47,58      | 1,35       | — 384,87    |
| <hr/>             |                |              |            |             |
| Komponente        | $C_1$          | $C_2$        | $C_3$      | $C_4$       |
| 1,1-Dichloräthan  | — 862,82845    | 19674,8458   | — 0,247886 | 152,61523   |
| CHCl <sub>3</sub> | 321,20673      | — 12857,3980 | 0,076633   | — 53,050769 |
| 1,2-Dichloräthan  | 76,77806       | — 6538,6773  | 0,008498   | — 10,456405 |

Tabelle 5. *Phasengleichgewichte des Systems 1,1-Dichloräthan (1)/Chloroform (2)/1,2-Dichloräthan (3)*

| Stoff          | $T_{ex}$ | $T_{id}$ | $T_W$ | $x$   | $y_{ex}$ | $y_{id}$ | $ex$  |
|----------------|----------|----------|-------|-------|----------|----------|-------|
| $p = 250$ Torr |          |          |       |       |          |          |       |
| (1)            | 306,3    | 304,9    | 304,4 | 0,522 | 0,611    | 0,604    | 1,075 |
| (2)            |          |          |       | 0,304 | 0,304    | 0,318    | 0,996 |
| (3)            |          |          |       | 0,174 | 0,085    | 0,078    | 1,132 |
| (1)            | 303,9    | 305,5    | 306,5 | 0,702 | 0,841    | 0,850    | 1,099 |
| (2)            |          |          |       | 0,018 | 0,016    | 0,019    | 0,936 |
| (3)            |          |          |       | 0,280 | 0,143    | 0,131    | 1,175 |
| (1)            | 304,4    | 304,5    | 304,9 | 0,507 | 0,590    | 0,588    | 1,049 |
| (2)            |          |          |       | 0,319 | 0,324    | 0,335    | 0,993 |
| (3)            |          |          |       | 0,174 | 0,086    | 0,077    | 1,113 |
| (1)            | 304,8    | 304,7    | 305,5 | 0,129 | 1,052    | 0,151    | 1,046 |
| (2)            |          |          |       | 0,753 | 0,794    | 0,796    | 1,016 |
| (3)            |          |          |       | 0,118 | 0,054    | 0,054    | 1,005 |
| (1)            | 304,4    | 304,6    | 305,4 | 0,368 | 0,435    | 0,429    | 1,064 |
| (2)            |          |          |       | 0,473 | 0,488    | 0,499    | 1,009 |
| (3)            |          |          |       | 0,159 | 0,077    | 0,072    | 1,082 |
| (1)            | 304,8    | 304,7    | 305,4 | 0,389 | 0,452    | 0,455    | 1,030 |
| (2)            |          |          |       | 0,443 | 0,459    | 0,469    | 0,997 |
| (3)            |          |          |       | 0,168 | 0,089    | 0,076    | 1,175 |
| (1)            | 307,1    | 306,7    | 307,3 | 0,408 | 0,520    | 0,517    | 1,034 |
| (2)            |          |          |       | 0,296 | 0,322    | 0,338    | 0,961 |
| (3)            |          |          |       | 0,296 | 0,158    | 0,145    | 1,076 |
| (1)            | 308,7    | 308,0    | 309,9 | 0,356 | 0,486    | 0,476    | 1,036 |
| (2)            |          |          |       | 0,274 | 0,313    | 0,331    | 0,942 |
| (3)            |          |          |       | 0,370 | 0,195    | 0,193    | 0,988 |
| (1)            | 311,2    | 311,1    | 311,6 | 0,069 | 0,102    | 0,104    | 1,023 |
| (2)            |          |          |       | 0,453 | 0,607    | 0,613    | 1,010 |
| (3)            |          |          |       | 0,478 | 0,291    | 0,283    | 1,031 |
| (1)            | 316,2    | 316,8    | 317,5 | 0,129 | 0,258    | 0,243    | 1,142 |
| (2)            |          |          |       | 0,109 | 0,176    | 0,183    | 1,012 |
| (3)            |          |          |       | 0,762 | 0,566    | 0,573    | 1,029 |
| $p = 400$ Torr |          |          |       |       |          |          |       |
| (1)            | 312,9    | 313,8    | 314,8 | 0,799 | 0,851    | 0,846    | 1,091 |
| (2)            |          |          |       | 0,130 | 0,118    | 0,125    | 1,001 |
| (3)            |          |          |       | 0,071 | 0,031    | 0,030    | 1,098 |
| (1)            | 315,8    | 316,1    | 317,1 | 0,636 | 0,732    | 0,732    | 1,059 |
| (2)            |          |          |       | 0,171 | 0,172    | 0,178    | 0,997 |
| (3)            |          |          |       | 0,193 | 0,096    | 0,089    | 1,109 |

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Stoff          | $T_{ex}$ | $T_{id}$ | $T_W$ | $x$   | $y_{ex}$ | $y_{id}$ | $ex$  |
|----------------|----------|----------|-------|-------|----------|----------|-------|
| (1)            | 316,5    | 315,3    | 317,7 | 0,485 | 0,566    | 0,563    | 1,044 |
| (2)            |          |          |       | 0,338 | 0,345    | 0,355    | 1,054 |
| (3)            |          |          |       | 0,177 | 0,089    | 0,082    | 1,042 |
| (1)            | 316,5    | 316,1    | 318,1 | 0,388 | 0,451    | 0,447    | 1,041 |
| (2)            |          |          |       | 0,448 | 0,463    | 0,467    | 1,003 |
| (3)            |          |          |       | 0,164 | 0,086    | 0,086    | 1,136 |
| (1)            | 316,5    | 316,0    | 316,9 | 0,089 | 0,101    | 0,102    | 1,014 |
| (2)            |          |          |       | 0,828 | 0,860    | 0,860    | 1,007 |
| (3)            |          |          |       | 0,083 | 0,039    | 0,038    | 1,017 |
| (1)            | 316,8    | 317,1    | 138,1 | 0,579 | 0,695    | 0,693    | 1,064 |
| (2)            |          |          |       | 0,175 | 0,179    | 0,189    | 0,982 |
| (3)            |          |          |       | 0,246 | 0,126    | 0,118    | 1,041 |
| (1)            | 316,2    | 317,6    | 319,1 | 0,298 | 0,366    | 0,364    | 1,037 |
| (2)            |          |          |       | 0,476 | 0,512    | 0,525    | 0,995 |
| (3)            |          |          |       | 0,226 | 0,122    | 0,111    | 1,094 |
| (1)            | 320,9    | 321,2    | 322,8 | 0,279 | 0,399    | 0,389    | 1,094 |
| (2)            |          |          |       | 0,296 | 0,365    | 0,371    | 1,011 |
| (3)            |          |          |       |       |          |          |       |
| (1)            | 316,0    | 316,7    | 316,6 | 0,526 | 0,609    | 0,621    | 1,056 |
| (2)            |          |          |       | 0,302 | 0,306    | 0,322    | 1,000 |
| (3)            |          |          |       | 0,117 | 0,085    | 0,056    | 1,609 |
| (1)            | 316,1    | 316,2    | 317,6 | 0,506 | 0,589    | 0,585    | 1,058 |
| (2)            |          |          |       | 0,319 | 0,323    | 0,334    | 0,996 |
| (3)            |          |          |       | 0,175 | 0,083    | 0,081    | 1,045 |
| $p = 550$ Torr |          |          |       |       |          |          |       |
| (1)            | 322,0    | 322,2    | 323,5 | 0,797 | 0,846    | 0,843    | 1,066 |
| (2)            |          |          |       | 0,131 | 0,120    | 0,126    | 0,991 |
| (3)            |          |          |       | 0,072 | 0,034    | 0,031    | 1,097 |
| (1)            | 325,1    | 324,3    | 325,6 | 0,091 | 0,101    | 0,104    | 0,994 |
| (2)            |          |          |       | 0,829 | 0,859    | 0,857    | 1,009 |
| (3)            |          |          |       | 0,080 | 0,040    | 0,039    | 1,012 |
| (1)            | 325,1    | 324,1    | 326,9 | 0,370 | 0,420    | 0,429    | 1,023 |
| (2)            |          |          |       | 0,473 | 0,500    | 0,497    | 1,029 |
| (3)            |          |          |       | 0,157 | 0,080    | 0,074    | 1,072 |
| (1)            | 325,4    | 325,3    | 325,2 | 0,728 | 0,847    | 0,859    | 1,041 |
| (2)            |          |          |       | 0,015 | 0,016    | 0,016    | 1,017 |
| (3)            |          |          |       | 0,257 | 0,137    | 0,124    | 1,118 |
| (1)            | 325,5    | 325,1    | 327,2 | 0,369 | 0,434    | 0,432    | 1,047 |
| (2)            |          |          |       | 0,457 | 0,474    | 0,484    | 0,995 |
| (3)            |          |          |       | 0,174 | 0,092    | 0,084    | 1,093 |

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Stoff | $T_{ex}$ | $T_{id}$ | $T_w$ | $x$   | $y_{ex}$ | $y_{id}$ | $ex$  |
|-------|----------|----------|-------|-------|----------|----------|-------|
| (1)   | 325,5    | 325,6    | 327,3 | 0,575 | 0,685    | 0,688    | 1,095 |
| (2)   |          |          |       | 0,176 | 0,181    | 0,189    | 0,992 |
| (3)   |          |          |       | 0,249 | 0,134    | 0,123    | 1,114 |
| (1)   | 328,8    | 328,6    | 331,1 | 0,351 | 0,466    | 0,465    | 1,054 |
| (2)   |          |          |       | 0,277 | 0,324    | 0,331    | 1,006 |
| (3)   |          |          |       | 0,372 | 0,210    | 0,204    | 1,040 |
| (1)   | 330,5    | 330,0    | 332,5 | 0,273 | 0,386    | 0,378    | 1,069 |
| (2)   |          |          |       | 0,298 | 0,364    | 0,373    | 0,996 |
| (3)   |          |          |       | 0,429 | 0,250    | 0,249    | 1,009 |
| (1)   | 333,3    | 332,0    | 333,6 | 0,069 | 0,099    | 0,102    | 1,064 |
| (2)   |          |          |       | 0,445 | 0,593    | 0,595    | 0,993 |
| (3)   |          |          |       | 0,486 | 0,308    | 0,303    | 0,997 |
| (1)   | 338,6    | 338,3    | 339,8 | 0,129 | 0,246    | 0,234    | 1,121 |
| (2)   |          |          |       | 0,103 | 0,162    | 0,169    | 0,993 |
| (3)   |          |          |       | 0,768 | 0,592    | 0,597    | 1,007 |

Aus diesem Sachverhalt und aus den Werten der experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten kann auf die Idealität des Systems geschlossen werden. Die Berechnung des mittleren Fehlers erfolgte nach der *Gauss*schen Formel.

### b) Dichte

Die pyknometrisch bestimmten Dichten der binären Systeme sind aus der Abb. 1 ersichtlich. Die Geraden stellen die nach der allgemeinen Mischungsregel volumenteilig nach

$$V_G = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (1)$$

errechneten Volumina des Gemisches dar. Die Abweichungen vom Idealzustand betragen bei den Systemen

$$(1)/(2) \quad 0,0022 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$(1)/(3) \quad 0,0048 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$(2)/(3) \quad 0,0084 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Sie können praktisch vernachlässigt werden.

Für das ternäre System finden sich die Daten in Tab. 4. Die mittlere Abweichung betrug hier  $0,0037 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

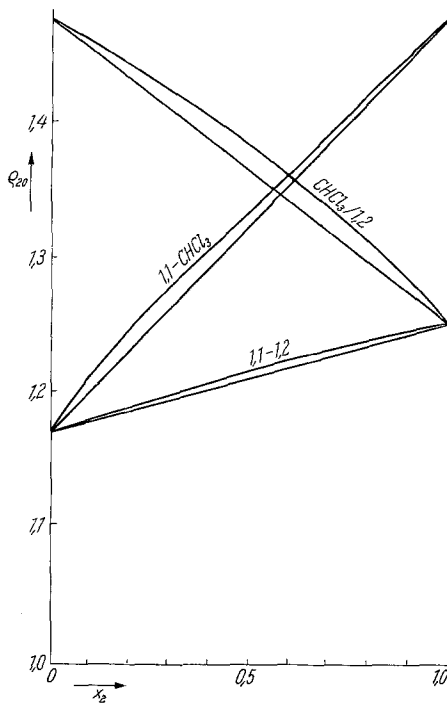
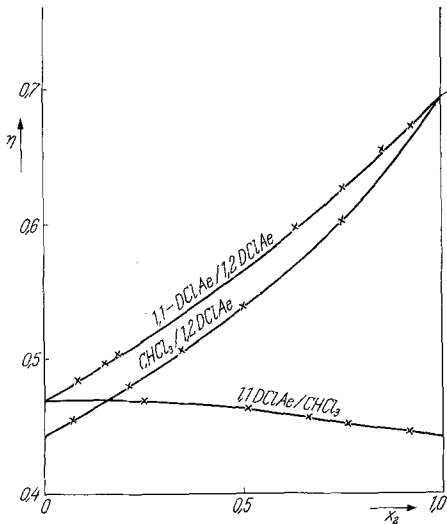


Abb. 1. Dichte bei 20 °C. Gerade Linien: Molanteilmittelung

Abb. 2. Viskosität bei 20 °C.  $x$  = exper. Werte



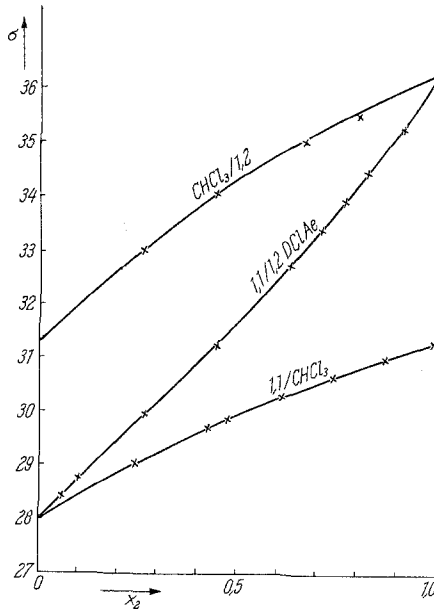


Abb. 3. Oberflächenspannung bei 20 °C.  $x = \text{exper. Werte}$

Tabelle 6. Stoffwerte des Gemisches 1,1-Dichloräthan (1)/ $\text{CHCl}_3$  (2)/1,2-Dichloräthan (3)

| Nr. | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $\rho_{20}(\text{exp})$ | $\rho_{20}(\text{ber})$ | $\eta_{\text{exp}}$ | $\eta_{\text{ber}}$ | $\eta_{\text{ber}}$ | $\sigma_{\text{exp}}$ | $\sigma_{\text{ber}}$ |
|-----|-------|-------|-------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1   | 0,427 | 0,161 | 0,412 | 1,2582                  | 1,2602                  | 0,7080              | 0,7104              | 0,7095              | 30,9                  | 31,8                  |
| 2   | 0,134 | 0,602 | 0,264 | 1,3656                  | 1,3713                  | 0,6924              | 0,7028              | 0,6999              | 29,0                  | 27,9                  |
| 3   | 0,104 | 0,135 | 0,761 | 1,2748                  | 1,2766                  | 0,8015              | 0,8123              | 0,8088              | 31,0                  | 30,87                 |
| 4   | 0,732 | 0,113 | 0,155 | 1,2219                  | 1,2279                  | 0,6091              | 0,6126              | 0,6108              | 27,6                  | 27,31                 |
| 5   | 0,313 | 0,208 | 0,479 | 1,2773                  | 1,2788                  | 0,7090              | 0,7145              | 0,7195              | 30,5                  | 29,34                 |
| 6   | 0,269 | 0,279 | 0,452 | 1,2948                  | 1,2982                  | 0,7068              | 0,7136              | 0,7190              | 29,4                  | 29,00                 |
| 7   | 0,660 | 0,245 | 0,095 | 1,2553                  | 1,2632                  | 0,6041              | 0,6093              | 0,6073              | 29,1                  | 28,50                 |
| 8   | 0,130 | 0,348 | 0,522 | 1,3192                  | 1,3235                  | 0,7498              | 0,7546              | 0,7508              | 30,4                  | 28,70                 |

Die Werte der Zähigkeit wurden einerseits nach *Arrhenius* (Spalte 8) und andererseits nach *Kendall* und *Monroe* (Spalte 9) berechnet. Die Oberflächenspannung wurde nach *Hammick* und *Andrew* berechnet (Spalte 10).

c) Zähigkeit

Die kinematische Zähigkeit wurde für alle Systeme bestimmt und durch Multiplikation mit der Dichte auf die dynamische Zähigkeit umgerechnet.

Für das binäre System zeigt Abb. 2, für das ternäre System Tab. 5 die Ergebnisse. Die Werte der Berechnung nach *Kendall* und *Monroe*<sup>9</sup>

$$\eta_{OG} = x_1 \eta_{01}^{\frac{1}{3}} + x_2 \eta_{02}^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

werden denen nach *Arrhenius*<sup>10</sup>

$$\eta_{OG} = x_1 \log \eta_{01} + x_2 \log \eta_{02} \quad (3)$$

gegenübergestellt.

Es zeigten sich mittlere Fehler von 0,0069 cP (nach *Kendall* und *Monroe*) und von 0,0067 cP (nach *Arrhenius*).

#### d) Oberflächenspannung

Schließlich wurden noch die Oberflächenspannungen der untersuchten Gemische bestimmt und mit den Ergebnissen der Berechnung nach der Beziehung von *Hammick* und *Andrew*<sup>11</sup> verglichen. Diese Gleichung entspricht der Beziehung von *Sudgen*<sup>12</sup> für reine Stoffe.

Bei Flüssigkeitsgemischen treten an Stelle des Parachors  $[P]$  und der Molgewichte der reinen Stoffe die molanteilig gemittelten Werte des Gemisches

$$\sigma_G = \left\{ \left( \sum_{i=1}^n x_i [P]_i \right) \frac{\rho_G}{M_G} \right\}^4 \quad (4)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung, die ja nur mehr eine Näherung darstellt<sup>13</sup>, da die Dampfphase als vernachlässigbar betrachtet wird, sind Fehler von etwa 3,5% zu erwarten.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für die binären Systeme, Tab. 4 verzeichnet die Werte für das ternäre System. Es zeigte sich eine mittlere Abweichung von 1,14 dyn/cm, was etwa 3,6% des Meßwertes ausmacht.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *S. J. Kaplan* und *Z. D. Monachowa*, J. obšč. khim. Ser. A 7, **69**, 2499 (1937).
- <sup>2</sup> *W. A. Kirejew* und *Z. D. Monachowa*, J. Fisik. khim. **71**, 7 (1936).
- <sup>3</sup> Siehe z. B. VDI-Wärmeatlas, 2. Aufl., Verein deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- <sup>4</sup> *E. Müller* und *H. Stage*, Experimentelle Vermessung von Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichten. Berlin: Springer. 1961.
- <sup>5</sup> *J. J. Van Laar*, Die Zustandsgleichung, 1924.
- <sup>6</sup> *O. Wolfbauer* und *F. Göllés*, Mh. Chem. **101**, 314 (1970).
- <sup>7</sup> *O. Wolfbauer*, Verf.-Technik **4**, (1), 32 (1970).
- <sup>8</sup> *J. M. Prausnitz*, Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria. London: Prentice Hall. 1967.

- <sup>9</sup> *J. Kendall* und *K. P. Monroe*, *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 1787 (1917).  
<sup>10</sup> *S. Z. Arrhenius*, *Z. Phys. Chem.* **1**, 285 (1887).  
<sup>11</sup> *D. L. Hammick* und *W. L. Andrew*, *J. chem. Soc. [London]* 754 (1929).  
<sup>12</sup> *S. Sudgen*, *J. Chem. Soc. [London]* **1924**, 1177.  
<sup>13</sup> Autorenkollektiv, Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1966.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. F. Gölle*  
*Institut für Grundlagen*  
*der Verfahrenstechnik*  
*Technische Universität Graz*  
*Kopernikusgasse 24/II*  
*A-8010 Graz*  
*Österreich*