

Verdampfungsgleichgewichte und Mischungswärmen in den Systemen Cyclohexan-*n*-Heptan und Methylcyclohexan-*n*-Heptan

Von J. L. CRÜTZEN, R. HAASE und L. SIEG

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 5a, 600—604 [1950]; eingegangen am 6. November 1950)

Wie kalorimetrische Messungen und Bestimmungen der Verdampfungsgleichgewichte zeigen, wird das System Cyclohexan-*n*-Heptan durch stark positive Mischungsenthalpie H^E (endothermes Mischen), die praktisch (im Bereich um 20°C) nicht von der Temperatur abhängt, sowie durch positive Zusatzentropie S^E (größere Mischungsentropie als bei idealen Gemischen) charakterisiert. Im Bereich zwischen 40° und 60°C wird durch teilweise Kompensation von Mischungswärme und Mischungsentropie die zusätzliche Freie Enthalpie G^E so klein, daß innerhalb der Genauigkeit unserer Messungen keine Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz festgestellt werden können. Das System Methylcyclohexan-*n*-Heptan zeigt bei 20°C ebenfalls positive, aber viel kleinere Mischungsenthalpie, die unabhängig von der Temperatur ist. Es wird darauf hingewiesen, daß höchstwahrscheinlich viele in der Literatur als „ideal“ bezeichnete binäre Gemische sich entweder wie Cyclohexan-Heptan verhalten oder bei einer bestimmten Temperatur „pseudoideal“ ($G^E = 0$, $H^E \neq 0$, $S^E \neq 0$) sind.

In der Literatur werden häufig binäre Gemische als „ideal“ bezeichnet, deren Komponenten weder Isomere noch Glieder einer homologen Reihe sind, z. B. Benzol-Äthylchlorid, Methylcyclohexan-*n*-Heptan. Es liegt von vornherein der Verdacht nahe, daß es sich hier entweder um ungenaue Messungen oder um zufällige Kompensationen bei einer einzigen Temperatur handelt. Othmer¹ zeigte bereits durch genaue Analyse der vorliegenden Gleichgewichtsmessungen, daß von 110 binären Systemen innerhalb der Meßgenauigkeit nur zwei dem Raoult'schen Gesetz gehorchen und daß die Komponenten dieser beiden Gemische jeweils Glieder einer homologen Reihe sind. Van der Waals jr.² stellte durch Messung von Dampfdrücken und Mischungswärmen fest, daß beim System Trimethylpentan-Hexadecan die Mischungsenthalpien stark positiv sind (endothermes Mischen), während bei 24,9°C die molare zusätzliche Freie Enthalpie G^E , die ein Maß für die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz ist, extrem niedrige Werte annimmt. Das genannte System läßt sich nun durch den einfachen Ansatz^{2, 3}

$$G^E = RT[x \ln f_1 + (1-x) \ln f_2] = Ax(1-x) \quad (1)$$

beschreiben, worin x der Molenbruch der Komponente 1, f_i der Aktivitätskoeffizient der Komponente i ,

¹ D. F. Othmer u. Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 42, 120 [1950].

² J. H. van der Waals, Diss. Amsterdam 1950.

T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und A ein für das Gemisch charakteristischer Parameter ist, der von der Temperatur abhängt. Gl. (1) läßt angesichts der oben mitgeteilten Beobachtungen erkennen, daß es eine (in der Nähe von 25°C gelegene) Temperatur geben wird, bei der $A = 0$ ist, d. h. das Raoult'sche Gesetz gilt, ohne daß die molare Mischungsenthalpie H^E verschwindet; denn es gilt der Zusammenhang:

$$H^E = G^E + TS^E = G^E - T \frac{\partial G^E}{\partial T}, \quad (2)$$

worin S^E die molare Zusatzentropie ist. Das System Trimethylpentan-Hexadecan ist also bei der fraglichen Temperatur ein „pseudoideales Gemisch“ ($G^E = 0$, $H^E \neq 0$, $S^E \neq 0$): Mischungswärme und Zusatzentropie kompensieren sich genau.

Wir haben nun an den Systemen Cyclohexan-*n*-Heptan und Methylcyclohexan-*n*-Heptan, die in diesem Zusammenhang interessant sein dürften, Messungen der spezif. Wärmen und der Mischungswärmen und für das erste System Dampfdruck- und Gleichgewichtsmessungen durchgeführt.

Auf Cyclohexan-*n*-Heptan fiel unsere Wahl, weil frühere Gleichgewichtsbestimmungen und orientierende Ermittlungen der Mischungswärme⁴ ergeben

³ R. Haase, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., im Druck.

⁴ L. Sieg, Chemie-Ing.-Technik 15, 322 [1950].



hatten, daß die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz gering sein dürften, während eine merkliche endliche Mischungswärme auftritt.

Die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte wurden in einer abgeänderten Form der Gleichgewichtsapparatur nach Othmer⁴ bestimmt, bei der Hähne vermieden waren. Es konnte bei konstanter Temperatur oder bei konstantem Druck gemessen werden, wobei die Temperatur auf $\pm 0,01^\circ\text{C}$ definiert war. Der Druck konnte durch ein Puffergefäß von etwa 100 l Inhalt, mit Hilfe von Druck- oder Saugluft, die von Hand reguliert wurde, innerhalb der Ablesegenauig-

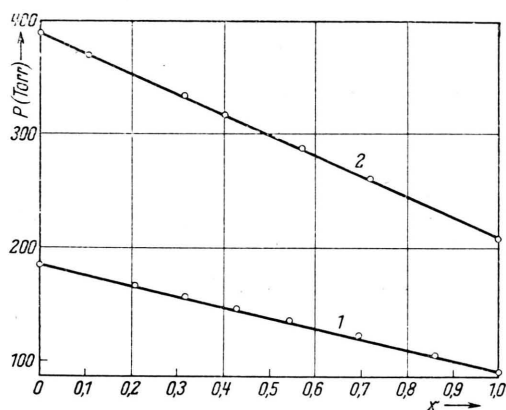


Abb. 1. Dampfdruck P des Gemischs Cyclohexan- n -Heptan in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Heptans bei 40°C (Kurve 1) und 60°C (Kurve 2).

keit ($\pm 0,3$ Torr) bequem stundenlang konstant gehalten werden. Zur Druckmessung diente ein Quecksilbermanometer in der von Scatchard⁶ angegebenen Form. Die Analyse der Proben erfolgte durch Messung der Brechungsindizes in einem Abbe-Refraktometer. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmungen ist mit $\pm 0,15\%$ anzusetzen. Für die kalorimetrischen Messungen diente ein einfaches Mischungskalorimeter mit 40 cm³ nutzbarem Inhalt und einem Wasserwert von 12,6 cal.

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden durch sorgfältiges Fraktionieren — bei Cyclohexan nach vorheriger Entfernung etwaiger aromatischer Bestandteile durch Nitriersäure — gereinigt. Ihre physikalischen Konstanten zeigten gute Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten.

Die isothermen Dampfdruckkurven bei 40°C und 60°C (Abb. 1 und Tab. 1) lassen erkennen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der Dampfdruck linear von der Konzentration abhängt. Wenn die Abweichungen vom idealen Verhalten im Dampf und der

a) Isotherme Messungen bei $40,00^\circ\text{C}$				
x	y beob.	y ber.	P [Torr]	$\log f_1/f_2$
0,000	0,000	0,000	184,4	—
0,208	0,118	0,119	166,2	+ 0,00694
0,316	0,188	0,189	156,3	— 0,00017
0,428	0,274	0,274	146,0	+ 0,00263
0,542	0,376	0,377	135,4	+ 0,00674
0,692	0,532	0,530	122,5	+ 0,00396
0,856	0,748	0,749	105,9	— 0,00175
1,000	1,000	1,000	92,4	—

b) Isotherme Messungen bei $60,00^\circ\text{C}$				
x	y beob.	y ber.	P [Torr]	$\log f_1/f_2$
0,000	0,000	0,000	388,9	—
0,106	0,060	0,060	369,0	+ 0,00241
0,318	0,196	0,195	333,3	+ 0,00078
0,400	0,260	0,263	316,9	— 0,00681
0,568	0,414	0,413	286,9	+ 0,00159
0,716	0,574	0,575	258,7	— 0,00073
1,000	1,000	1,000	208,2	—

c) Isobare Messungen bei 751 Torr			
x	y	x	t ($^\circ\text{C}$)
0,000	0,000	0,000	80,39
0,248	0,159	0,118	82,00
0,438	0,310	0,226	83,60
0,624	0,487	0,384	86,20
0,768	0,663	0,550	89,08
0,704	0,589	0,676	91,30
1,000	1,000	0,726	92,31
		0,872	95,36
		1,000	97,97

Tab. 1. Gleichgewichts-, Dampfdruck- und Siedepunktmessungen am System Cyclohexan- n -Heptan. x = Molenbruch des Heptans in der Flüssigkeit, y = derselbe im Gleichgewichtsdampf (berechnete Werte von y nach dem Raoult'schen Gesetz), P = Dampfdruck, $\log f_1/f_2$ aus den Meßdaten nach Gl. (3) ohne „Realgaskorrektur“ berechnet, t = Siedetemperatur.

Einfluß des Druckes auf die chemischen Potentiale in der Flüssigkeit vernachlässigt werden dürfen, bedeutet dieser Befund Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes für beide Temperaturen. Zur genaueren Untersuchung wurden die Gleichgewichtsmessungen herangezogen, die nach folgender Formel^{3, 5, 6} ausgewertet wurden:

$$\log \frac{f_1}{f_2} = \log \frac{y_1 x_2 P_2}{y_2 x_1 P_1} + \frac{1}{2,303 RT} [(V_1 - B_1)(P_1 - P) - (V_2 - B_2)(P_2 - P)]. \quad (3)$$

⁵ O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. 40, 341, 345 [1948].

⁶ G. Scatchard, C. L. Raymond u. H. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 60, 1275 [1938]; G. Scatchard, S. E. Wood u. J. M. Mochel, J. physic. Chem. 43, 119 [1939].

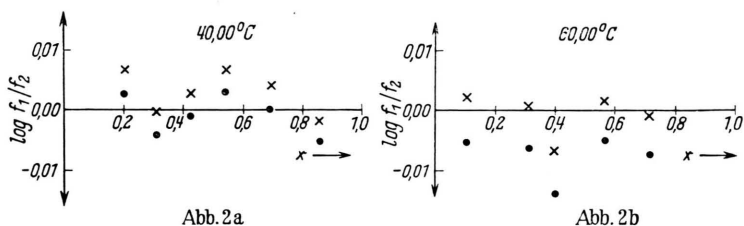


Abb. 2. Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten (f_1 und f_2) als Funktion des Molenbruchs x des Heptans für das System Cyclohexan- n -Heptan bei 40°C (a) und 60°C (b). ○ mit Realgaskorrektur; × ohne Realgaskorrektur.

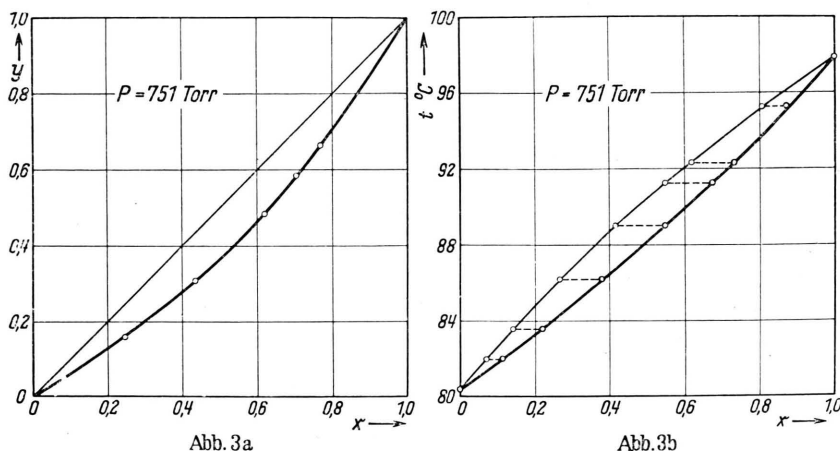


Abb. 3. Gleichgewichtskurve (a) und Siedekurven (b) des Systems Cyclohexan- n -Heptan bei 751 Torr. t = Siedetemperatur, y = Molenbruch des Heptans im Dampf, x = Molenbruch des Heptans in der Flüssigkeit bzw. im Dampf (für die Taukurve).

Hierin bedeutet x_i den Molenbruch der Komponente i in der Flüssigkeit, y_i denselben im koexistierenden Dampf, P den Dampfdruck der Mischung, P_i den Dampfdruck der reinen Komponente i , V_i das Molvolumen der reinen Flüssigkeit i und B_i den zweiten Virialkoeffizienten des Gases i , der aus den kritischen Daten nach der Berthelotschen Zustandsgleichung berechnet wurde⁵. Abb. 2 (vgl. Tab. 1 a und b) zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit bei 40°C und 60°C $\log f_1/f_2 = 0$ ist und der Einfluß der „Realgaskorrektur“ — des zweiten Terms der rechten Seite von Gl. (3) — vernachlässigbar ist, so daß sowohl die Dampfdruck- als auch die Gleichgewichtsmessungen zu dem Resultat führen, daß bei beiden Temperaturen innerhalb der Genauigkeit unserer Messungen das Raoult'sche Gesetz gilt.

In Abb. 3 sind isobare Gleichgewichtsdiagramme für 751 Torr wiedergegeben (vgl. Tab. 1 c)⁷.

Die molare Mischungswärme H^E des Systems Cyclo-

hexan- n -Heptan (Abb. 4) bei 20°C läßt sich durch den Ansatz (x = Molenbruch des Heptans)

$$H^E = x(1-x)[a + b(2x-1) + c(2x-1)^2] \quad (4)$$

mit $a = 260$, $b = -81$, $c = 52$ cal/Mol beschreiben. Die Messungen der spezifischen Wärmen bei 20°C (Abb. 5) zeigen, daß diese innerhalb der Meßgenauigkeit praktisch linear von der Konzentration abhängen, die Mischungswärme also bei 20°C unabhängig von der Temperatur ist. Setzen wir diese Temperaturunabhängigkeit für das Temperaturintervall unserer Messungen (20–60°C) voraus, so ergibt sich, daß Gl. (4) für dieses Intervall mit konstanten Werten von a , b und c gültig ist. Hieraus folgt wiederum mit Gl. (2), daß in diesem Temperaturbereich die Funktion G^E die Form hat (vgl. Redlich und Kister⁵):

$$G^E = x(1-x)[A + B(2x-1) + C(2x-1)^2], \quad (5)$$

wobei für die Parameter A , B , C gilt:

$$A = a + aT, \quad B = b + \beta T, \quad C = c + \gamma T. \quad (6)$$

⁷ Die Siedepunktmessungen wurden in einer modifizierten Apparatur nach Cottrell durchgeführt (vgl. H. Lang, Z. physik. Chem., im Druck).

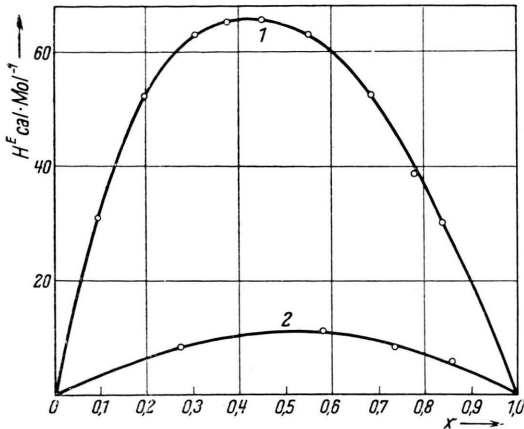


Abb. 4. Molare Mischungsenthalpie H^E als Funktion des Molenbruchs x des Heptans für die Systeme Cyclohexan-*n*-Heptan (Kurve 1) und Methylcyclohexan-*n*-Heptan (Kurve 2) bei 20°C.

Nun sind natürlich Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes ($A = B = C = 0$) und endliche Mischungswärme wegen Gl. (6) nur bei *einer* Temperatur konsistent. Daraus folgt, daß mindestens bei einer der Temperaturen, bei der die Gleichgewichtsmessungen durchgeführt wurden, die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz nicht Null, sondern vielmehr so klein sein müssen, daß sie mit unserer Anordnung nicht meßbar sind. Diese Aussage ergibt mit den obigen Zahlenwerten für a , b , c keinen Widerspruch, wie folgende Überlegungen zeigen.

Um zu beweisen, daß die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz im vorliegenden Falle durch Gleichgewichtsmessungen im Temperaturintervall von 20 bis 60°C tatsächlich nicht festgestellt werden können, setzen wir den für die Messungen günstigsten Fall, nämlich Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes

$$A = B = C = 0 \quad (7)$$

bei $T = 293^\circ \text{K}$ voraus. Dann erhalten wir für die Konstanten a , β , γ gemäß Gl. (6) mit den oben angegebenen Werten von a , b , c :

$$a = -0,89, \beta = 0,28, \gamma = -0,18 \text{ (cal/Mol grad)} \quad (8)$$

Für $T = 333^\circ \text{K}$ gilt also:

$$A = -35, B = 11, C = -7 \text{ (cal/Mol)}.$$

Nun folgt aus (5):

$$RT \ln \frac{f_1}{f_2} = \frac{\partial G^E}{\partial x} = A(1-2x) + B[6x(1-x) - 1] + C(1-2x)[1-8x(1-x)] \quad (9)$$

Der größte Betrag der Funktion $\log f_1/f_2$ liegt demnach bei $x = 0$ oder bei $x = 1$.

Aus Gl. (9) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left(RT \ln \frac{f_1}{f_2} \right)_{x=0} &= A - B + C, \quad \left(RT \ln \frac{f_1}{f_2} \right)_{x=1} \\ &= -A - B - C. \end{aligned}$$

Für $T = 333^\circ \text{K}$ entspricht also hier dem größten Absolutwert: $(\log f_1/f_2)_{x=0} \approx -0,03$.

Da unsere Meßgenauigkeit in $\log f_1/f_2$ etwa mit $\pm 0,01$ anzusetzen und die Unsicherheit an den Enden ($x = 0$ und $x = 1$) viel größer ist, macht das obige Zahlenbeispiel verständlich, warum wir die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz im Rahmen unserer Gleichgewichtsmessungen nicht finden konnten. Erst Messungen bei sehr hohen oder — besser — bei sehr tiefen Temperaturen würden die Abweichungen erkennen lassen.

Es ist allerdings zweifelhaft, ob das System Cyclohexan-Heptan überhaupt bei irgendeiner Temperatur streng dem Raoult'schen Gesetz, Gl. (7), gehorcht,

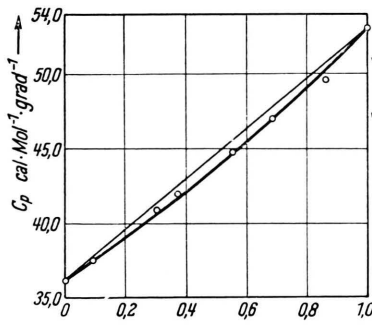


Abb. 5

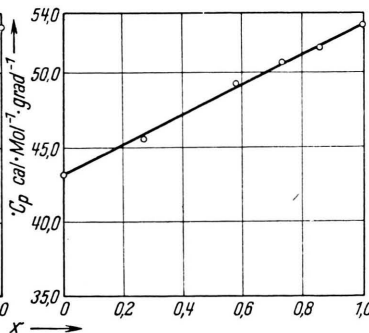


Abb. 6

Abb. 5. Molwärme C_p des Gemischs Cyclohexan-*n*-Heptan als Funktion des Molenbruchs x des Heptans bei 20°C.
Abb. 6. Molwärme C_p des Gemischs Methylcyclohexan-*n*-Heptan als Funktion des Molenbruchs x des Heptans bei 20°C.

wie wir es oben zur Durchführung unserer Abschätzung angenommen haben; denn das gleichzeitige Verschwinden der drei Parameter A , B , C bei einer Temperatur ist von vornherein sehr unwahrscheinlich. Wir werden den Fall einer „pseudoidealen Mischung“ bei einer bestimmten Temperatur im allgemeinen nur erwarten dürfen, wenn ein Parameter zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems genügt, wie es bei dem eingangs erwähnten System Trimethylpentan-Hexadecan der Fall ist.

Das System Methylcyclohexan- n -Heptan, von dem wir vorläufig nur die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen bei 20°C (Abb. 4 und 6) gemessen haben, wird sich voraussichtlich ähnlich wie Cyclohexan- n -Heptan verhalten, da Gleichgewichtsmessungen⁴ ebenfalls nur geringe Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz erkennen lassen. Allerdings sind bei diesem System auch die Mischungswärmen, die (bei 20°C) unabhängig von der Temperatur sind, von viel kleinerem Betrage.

Es ist anzunehmen, daß viele in der Literatur als „ideal“ bezeichnete Systeme sich ähnlich wie die besprochenen Fälle verhalten, d. h. entweder bei einer Temperatur „pseudoideal“ sind ($G^E = 0$, $H^E \neq 0$, $S^E \neq 0$) oder bei keiner Temperatur streng dem Raoult'schen Gesetz ($G^E = 0$) gehorchen, aber durch teilweise Kompensation von Mischungswärme und

Zusatzentropie so kleine Werte von G^E aufweisen, daß diese bisher experimentell nicht von Null unterschieden werden konnten.

Interessant ist am System Cyclohexan- n -Heptan noch folgende Feststellung. Aus (2), (5) und (6) ergibt sich der analytische Ausdruck für die molare Zusatzentropie

$$S^E = -x(1-x)[a + \beta(2x-1) + \gamma(2x-1)^2]. \quad (10)$$

Da G^E im betrachteten Temperaturintervall sehr klein und H^E im gesamten Konzentrationsbereich positiv ist, muß auch S^E positiv sein [vgl. die hypothetischen Werte von a , β , γ in Gl. (8)]. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei nahezu allen Kohlenwasserstoffgemischen die Mischungsentropie größer als bei idealen Mischungen ist^{2,3}. Bei niedrigmolekularen Gemischen ist die einfachste Erklärung hierfür eine gegenseitige Orientierung benachbarter Moleküle in den reinen flüssigen Phasen, die bei Bildung der Mischung weitgehend aufgehoben wird^{6,8}.

Hrn. Prof. W. Jost danken wir für das Interesse an der Arbeit und dafür, daß er die Voraussetzungen für die Durchführung dieser Untersuchungen in seinem Institut geschaffen hat.

⁸ A. Münster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 443 [1950].

Über das Leuchten des Formaldehyds in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen (Hohenz.)

(Z. Naturforschg. **5a**, 604–607 [1950]; eingegangen am 21. Oktober 1950)

In der positiven Säule einer Glimmentladungsröhre wird ein Formaldehyd-Spektrum beobachtet, das außer den in der Fluoreszenz erhaltenen Banden zwei weitere Banden im Violett erkennen läßt, die nicht mit den Absorptionsbanden in diesem Gebiet übereinstimmen. Es werden die Schwierigkeiten diskutiert, die sich durch diesen Befund ergeben, wenn man das bisher benutzte Termschema anwendet.

Weiter wird darauf hingewiesen, daß man zu einer befriedigenden Deutung der Beobachtungen am H_2CO gelangt, wenn man mit zwei verschiedenen angeregten Elektronenzuständen rechnet. Legt man die von Lewis und Kasha entwickelten Vorstellungen zugrunde, so könnte man den in der Absorption beobachteten Anregungszustand als angeregten Singulettzustand und den durch die Emission nachgewiesenen Zustand als Triplettzustand deuten. Dieser Triplettzustand wäre in der Absorption zunächst nur durch eine Bande (α) nachweisbar.

Neben dem H_2CO -Spektrum wird in der gleichen Entladung ein Spektrum beobachtet, das früher im Flammenspektrum gefunden und dem CHO-Radikal zugeschrieben wurde.

Für das Studium vieratomiger organischer Moleküle hat sich H_2CO (Formaldehyd) als besonders günstig für spektroskopische Untersuchungen erwiesen, weil sein erster Anregungszustand in einem spektroskopisch leicht erreichbaren Gebiet (3700 Å)

liegt und es gut getrennte Banden mit einer schönen Feinstruktur besitzt. Zuerst wurde sein Absorptionsspektrum (3700–2500 Å) von Henri und Schou¹

¹ V. Henri u. S. A. Schou, Z. Physik **49**, 774 [1928].