

# Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf des Systems *trans*-1,3-Dichlor-2-buten—2,3,4-Trichlor-1-buten

M. ČIHOVÁ, J. VOJTKO und M. HRUŠOVSKÝ

*Institut für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1*

Eingegangen am 24. Juni 1968

Es wurde die Abhängigkeit des Dampfdruckes des *trans*-1,3-Dichlor-2-butens von der Temperatur und das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf im System *trans*-1,3-Dichlor-2-buten—2,3,4-Trichlor-1-buten beim absoluten Druck von 40 Torr gemessen. Aus den gemessenen Daten wurden die  $y-x$ - und  $t-x, y$ -Gleichgewichtsdigramme konstruiert. Es wurde festgestellt, daß sich das angeführte System nach Gesetzen richtet, die für ein ideales System gültig sind.

The vapour pressure dependence of *trans*-1,3-dichlorobut-2-ene on temperature, as well as the liquid—vapour equilibrium of *trans*-1,3-dichlorobut-2-ene—2,3,4-trichlorobut-1-ene system at 40 torr absolute pressure were measured. Based upon the measured data,  $y-x$  and  $t-x, y$  equilibrium diagrams were plotted. It has been found that the mentioned system is in accord with the ideal system laws.

Durch Chlorierung des Gemisches von *trans*- und *cis*-1,3-Dichlor-2-buten, die als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Chloropren aus Vinylacetylen gewonnen werden, entsteht unter den von Carothers [1] beschriebenen Bedingungen überwiegend das 2,3,4-Trichlor-1-buten, obzwar unter gewissen Umständen auch 1,2,3,3-Tetrachlorbutan als Hauptprodukt [2] entstehen kann. Das 2,3,4-Trichlor-1-buten dient als Nebenprodukt zur Erzeugung von 2,3-Dichlor-1,3-butadien, das aus dem vorigen durch Dehydrochlorierung [3] hergestellt wird und zur Erzeugung von synthetischem Kautschuk dient. Das durch Messung ermittelte Gleichgewicht kann als Grundlage zur Berechnung der Rektifikationskolonne dienen, die zur Trennung des nicht-umgesetzten Gemisches von *trans*- und *cis*-1,3-Dichlor-2-butenen vom 2,3,4-Trichlor-1-buten benötigt wird. Der Siedepunkt des Gemisches dieser Dichlorbutene, der sich — abhängig von der Zusammensetzung — in einem Bereich von 2°C bewegt, ist nämlich dem Siedepunkt des reinen *trans*-1,3-Dichlor-2-butens [4] gleich.

## Experimenteller Teil

### *Die verwendeten Komponenten*

Das *trans*-1,3-Dichlor-2-buten wurde aus einem Gemisch von 1,3-Dichlor-2-butenen (Duslo VEB, Šaľa) durch Rektifizierung über eine Kolonne mit 50 theoretischen Böden isoliert. Seine Reinheit wurde mit Hilfe der nachstehenden physikalischen Konstanten kontrolliert:  $n_D^{20} = 1,4719$  (1,4719);  $d_4^{20} = 1,1591$  (1,1585). Die Kennzahlen in den Klammern

mern sind Literaturangaben nach [4]. Die auf gas-chromatographischem Wege [5] bestimmte Reinheit war mindestens 99,9%.

Das aus dem Gemisch der 1,3-Dichlor-2-butene durch Chlorierung nach [1] hergestellte 2,3,4-Trichlor-1-buten wurde über die Kolonne mit 50 theoretischen Böden rektifiziert. Da es nicht gelungen ist, einen höheren Reinheitsgrad als 97,6% (chromatographisch) zu erreichen, wurde das Präparat durch Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu 99,3% gereinigt. Die physikalischen Konstanten waren wie folgt:  $n_D^{20} = 1,4941$  (1,4944);  $d_4^{20} = 1,3426$  (1,3430). Die Angaben in Klammern sind Literaturangaben [1]. Die Brechungsindizes wurden mittels eines temperierten Abbé-Refraktometers, die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt.

### Apparatur und Methode

Für die Bestimmung des Dampfdruckes des *trans*-1,3-Dichlor-2-butens wurde ein Ebulliometer nach Świątosławski in der Ausführung nach [6] angewendet, welcher für elektrische Heizung angepasst wurde. Der Druck wurde mittels eines absoluten Manometers nach Zimmerli [7] gemessen, mit einem elektrischen Manostaten [8] reguliert und mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Die Temperatur wurde mit geeichten Anschütz-Thermometern auf 0,1°C genau gemessen.

Zur Berechnung des Dampfdruckes von 2,3,4-Trichlor-1-buten, dessen Kenntniss für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für das Flüssigkeit—Dampf-Gleichgewicht des untersuchten Systems benötigt wird, wurde die Gleichung von Antoine angewendet:

$$\log P = 5,3644 - \frac{687,84}{108,97 + t} \quad (I)$$

Tabelle 1

Abhängigkeit des Dampfdruckes des *trans*-1,3-Dichlor-2-butens von der Temperatur

Nr.	Temperatur (°C)	$P_{\text{exp.}}$ (Torr)	$P_{\text{ber.}}$ (Torr)	$\frac{\Delta P}{(P_{\text{exp.}} - P_{\text{ber.}})}$ (Torr)	$\frac{\Delta P}{P_{\text{ber.}}} \cdot 100$ (%)
1	33,5	19,9	20,1	-0,2	-1,0
2	35,1	22,3	21,9	+0,4	+1,8
3	39,4	26,6	26,9	-0,3	-1,1
4	42,4	31,4	31,1	+0,3	+1,0
5	44,3	34,4	34,1	+0,3	+0,9
6	58,5	63,2	64,4	-1,2	-1,8
7	63,1	79,5	78,4	+1,1	+1,4
8	66,7	89,5	90,9	-1,4	-1,3
9	71,1	107,4	108,6	-1,4	-1,3
10	75,6	129,3	129,7	-0,4	-0,3
11	80,4	156,6	155,9	+0,7	+0,4
12	87,4	202,7	202,0	+0,7	+0,3
13	93,0	247,5	246,8	+0,7	+0,3
14	98,6	302,0	299,7	+2,3	+0,8
15	107,5	405,5	403,1	+2,4	+0,6
16	112,5	469,5	473,4	+3,9	-0,8
17	120,2	601,3	601,3	0,0	0,0
18	127,5	748,4	748,0	+0,4	+0,1

Tabelle 2

Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf des Systems *trans*-1,3-Dichlor-2-buten—2,3,4-Trichlor-1-buten bei 40 Torr

Nr.	Temperatur (°C)	$x_1$ (Molenbruch)	$y_1$ (Molenbruch)	$\alpha$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1	71,3	0,095	0,256	3,23	0,984	0,929
2	69,3	0,158	0,394	3,46	0,979	0,929
3	65,7	0,250	0,532	3,41	0,976	0,936
4	63,9	0,313	0,623	3,63	0,983	0,984
5	62,1	0,355	0,662	3,56	0,994	0,952
6	61,3	0,375	0,694	3,78	1,015	0,937
7	57,6	0,497	0,796	3,95	1,033	0,937
8	55,0	0,595	0,848	3,80	1,029	1,015
9	52,2	0,702	0,899	3,78	1,036	1,087
10	49,7	0,810	0,938	3,55	1,065	1,121

Für die Messung des Gleichgewichts Flüssigkeit—Dampf wurde der Apparat nach Gillespie [9], modifiziert von Otsuki und Williams [10] gewählt. Die Analyse sowohl der flüssigen als auch der Dampfphase wurde pyknometrisch vorgenommen und die Endwerte wurden einer vorher aufgestellten Kalibrationskurve entnommen.

### Ergebnisse

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von *trans*-1,3-Dichlor-2-buten wurde im Bereich von 19,9—748,4 Torr vorgenommen. Die Ergebnisse wurden mittels der Antoinischen Gleichung korreliert, deren Konstanten aus den experimen-

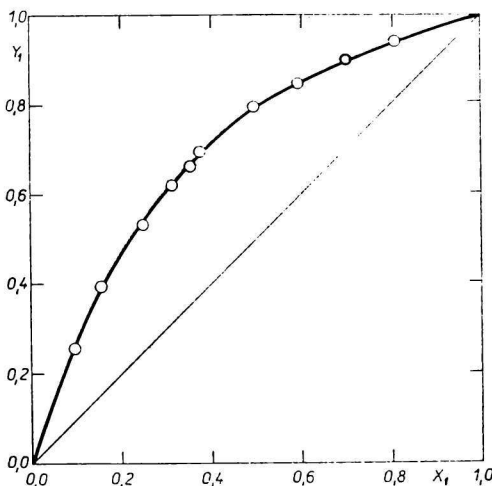


Abb. 1. Das  $y-x$ -Diagramm des Systems *trans*-1,3-Dichlor-2-buten—2,3,4-Trichlor-1-buten beim konstanten Druck von 40 Torr.

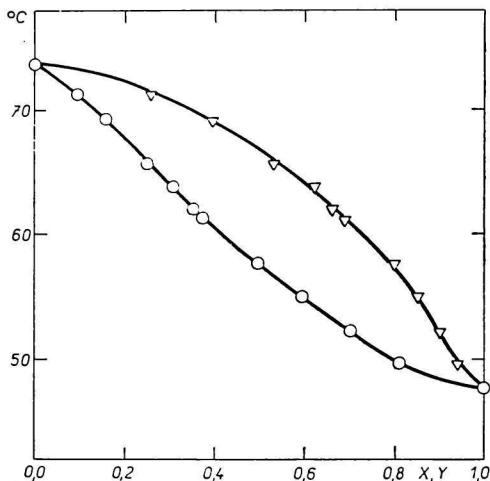


Abb. 2. Das  $t-x,y$ -Diagramm des Systems *trans*-1,3-Dichlor-2-buten-2,3,4-Trichlor-1-buten beim konstanten Druck von 40 Torr.

tellen Punkten mittels der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden. Die durch Messung gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es wurden die folgenden Werte der Konstanten für die Antoinische Gleichung berechnet:  $A = 7,9360$ ;  $B = 2010,18$ ;  $C = 269,61$ .

Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf wurde beim absoluten Druck von 40 Torr gemessen. Die gefundenen Gleichgewichtsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den ermittelten Gleichgewichtsdaten wurde das  $y-x$ -Diagramm (Abb. 1) und das  $t-x,y$ -Diagramm konstruiert (Abb. 2).

### Diskussion

Die Funktionsabhängigkeit des Dampfdruckes des *trans*-1,3-Dichlor-2-butens von der Temperatur ist im Bereich von 19,9—748,4 Torr durch die Gleichung nach Antoine

$$\log P = 7,9360 - \frac{2010,18}{269,61 + t} \quad (2)$$

gut charakterisiert. Hierin bedeutet  $P$  den Druck in Torr und  $t$  die Temperatur in °C.

Die mittlere Abweichung der experimentell ermittelten Werte von den berechneten beträgt 0,7%.

Das Flüssigkeit—Dampf-Gleichgewicht des gemessenen Systems wird durch die  $(y-x)$ - und  $(t-x,y)$ -Diagramme charakterisiert (siehe Abb. 1 und Abb. 2). Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten des untersuchten Systems und die relative Flüchtigkeit einen fast konstanten Wert aufweisen, was wahrscheinlich auf die ähnliche chemische Zusammensetzung als auch Struktur beider Substanzen zurückzuführen ist. Die Streuung dieser Werte

ist nach Meinung der Autoren auf experimentelle Fehler zurückzuführen, die in beträchtlichem Maße durch die geringe thermische Stabilität beider Komponenten des betrachteten Systems verursacht wurden.

### Literatur

1. Carothers W. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 4203 (1931).
2. Vojtko J., Hrušovský M., *Chem. Zvesti* **22**, 214 (1968).
3. Carothers W. H., Berchett G. I., *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2004 (1933).
4. Hatch L. F., Ballin S. G., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1039 (1949).
5. Vojtko J., Hrušovský M., *Chem. Zvesti* **20**, 446 (1966).
6. Barr W. E., Anhorn V. I., *Instruments* **20**, 822 (1947).
7. Zimmerli A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 283 (1938).
8. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára*. (Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf.) S. 185. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag der technischen Literatur.) Prag 1955.
9. Gillespie D. T. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 575 (1946).
10. Otsuki H., Williams C. F., *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.* **49**, Nr. 6, 55 (1953).

Übersetzt von M. Čiha