

## DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO SÓLIDO LÍQUIDO MEDIANTE DSC

ALONSO TRISTÁN, Cristina (1,2), GONZÁLEZ LÓPEZ, Juan Antonio(2), GARCÍA DE LA FUENTE, Isaías(2), COBOS HERNÁNDEZ, José Carlos(2).

catristan@ubu.es

(1) Dpto. Ingeniería Electromecánica Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos. Avda. Cantabria s/n, Burgos, 09006, España. (2) GETEF (Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases). Facultad de Ciencias. Paseo de Belén 7, 47011, Valladolid

### RESUMEN

Aunque las aplicaciones más importantes del estudio del equilibrio sólido-líquido están en el campo de la metalurgia y la mineralogía, la información que puede aportar este estudio resulta también de gran aplicabilidad en el área de la fabricación de alimentos y productos farmacéuticos, cosmética y el almacenamiento energético con los materiales de cambio de fase (PCM's). Sin embargo, tal vez es de los procesos de cambio de fase, el que ha suscitado menos atención. Convencionalmente, los datos de equilibrio sólido-líquido se han determinado mediante técnicas de enfriamiento estático, procedimientos largos y muy laboriosos si se pretenden obtener diagramas precisos. Alternativas más actuales son las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que reducen considerablemente el tiempo de experimentación y aumentan la precisión de las medidas[1].

En este trabajo se describe la puesta a punto de un sistema DSC para la determinación del equilibrio sólido-líquido de sistemas binarios. Para determinar la bondad del equipo se utiliza como sistema test el sistema ciclohexano-benceno[2], sistema del que, además del diagrama de fases, se determina la composición del eutéctico. Validada la técnica experimental, se procede al estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas binarios formados por ciclohexilamina + alcanos.

**Palabras clave:** SLE, DSC, ciclohexilamina, alcanos

## 1. Introducción

Históricamente, la investigación en termodinámica de los equilibrios entre fases se ha focalizado fundamentalmente en el equilibrio entre fases fluidas, reflejando la importancia de los procesos de separación de fases en la industria química. El estudio del equilibrio sólido líquido ha requerido menos interés, ya que los procesos que involucran sólidos son menos comunes, especialmente en la industria petroquímica. Sin embargo hay numerosos procesos en los que las fases sólidas aparecen como productos directos de una reacción o donde se la separación de componentes en una fase líquida se realiza más fácilmente mediante cristalización. La separación de componentes mediante cristalización es preferible frente a la destilación sobre todo para sustancias con puntos de fusión próximos a temperatura ambiente, ya que los requerimientos energéticos (medidos en términos de las entalpías de vaporización y cristalización) son menores en un factor 3 ó 4. La cristalización es una alternativa muy interesante en aquellas sustancias que se descomponen químicamente después de la ebullición o para separar mezclas de isómeros, con puntos de ebullición muy próximos. Por supuesto, el modelado de los procesos de separación mediante cristalización es significativamente más complejo que el modelado de la destilación puesto que los efectos de transporte y cinéticos juegan un papel más importante en relación al equilibrio de fases. Por lo tanto, el conocimiento del equilibrio sólido-líquido es un ingrediente fundamental para el diseño de procesos de cristalización.

Convencionalmente, los datos de equilibrio sólido-líquido se han determinado mediante técnicas de enfriamiento estático, procedimientos largos y muy laboriosos si se pretenden obtener diagramas precisos. Alternativas más actuales son las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que reducen considerablemente el tiempo de experimentación y aumentan la precisión de las medidas. En este trabajo se describe la puesta en funcionamiento de un sistema DSC para la determinación del equilibrio sólido líquido de mezclas binarias.

## 2. SLE en sistemas multicomponentes

Una mezcla binaria en equilibrio sólido líquido, la composición de cada fase se modifica con la presión y la temperatura. Matsouka[3] analizó la frecuencia de la ocurrencia de diferentes tipos de diagramas de equilibrio sólido-líquido en mezclas de compuestos orgánicos y obtuvo los diagramas característicos mostrados en la figura 1. Encontró que prácticamente la mitad de los sistemas analizados mostraban un comportamiento tipo I, con un eutéctico simple y alrededor de un 25% formaban compuestos moleculares((b) y (c)) donde los cristales formados son puros o compuestos de una composición fija. El resto de los sistemas estudiados exhiben comportamiento de soluciones sólidas tipos ((d), (e) y (f)).

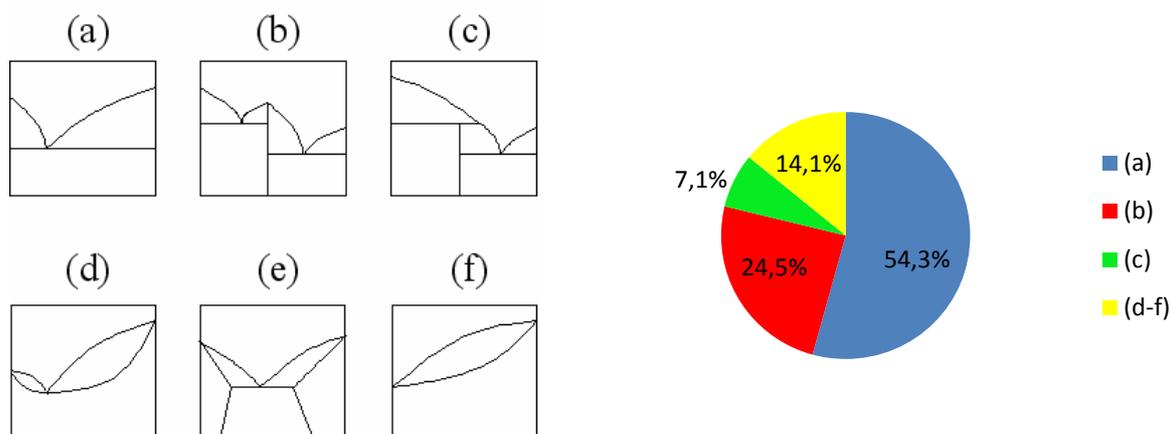


Figura 1: Tipos de diagramas de equilibrios sólido-líquido de mezclas orgánicas binarias y distribución de la frecuencia de ocurrencia de estos equilibrios.

En la figura 2, se observa el diagrama temperatura-composición de una mezcla binaria que muestra un eutéctico simple y la fase sólida cristaliza como cristal puro. La curva AEB y la línea horizontal CED representan las curvas de líquido y sólido respectivamente. El área por encima de la curva AEB es la región de líquido insaturado y homogéneo. El área encerrada por las curvas ACE y BED se corresponde con la región en la que se encuentra el cristal puro  $\alpha$  ( $S_\alpha$ ) + líquido y el cristal puro  $\beta$  ( $S_\beta$ ). Por debajo de la línea de sólido, hay una mezcla de fases sólidas,  $S_\alpha$  y  $S_\beta$ . Por ejemplo, si la solución tiene una composición  $M_{T1}$  a temperatura  $T_1$  y se enfría hasta la temperatura  $T_2$ , con la composición  $M_{T2}$ , el sistema se separa en una fase líquida F y una sólida  $S_\beta$ . La cantidad de cada fase puede determinarse dibujando la horizontal FE y aplicando la regla de la palanca. Si la solución sigue enfriándose, la composición de la fase líquida cambia a lo largo de la curva de líquido BE mientras que la composición de la fase sólida se mantiene en  $\beta$ . Cuando la temperatura alcanza el valor  $T_3$ , aparece la fase sólida  $S_\beta$ .

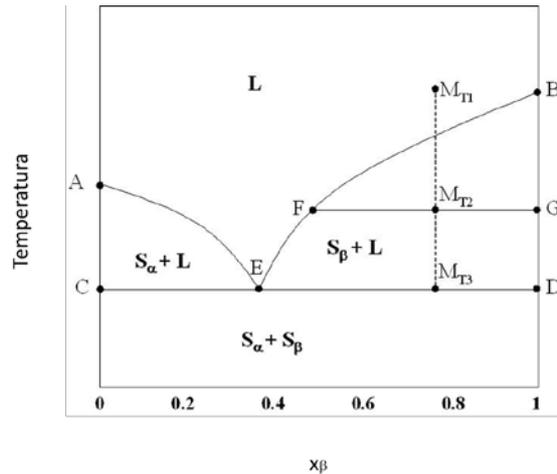


Figura 2: Diagrama temperatura composición de una mezcla binaria que muestra un eutéctico simple y la fase sólida cristaliza como cristales puros.

### 2.1. Termodinámica del equilibrio sólido-líquido

La relación termodinámica representativa del equilibrio entre la disolución líquida y el sólido viene dada por la ecuación:

$$f_i^{oS} = \gamma_i^L x_i f_i^{oL} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde  $f_i^{oS}$  y  $f_i^{oL}$  son las fugacidades del sólido puro y el líquido  $i$ , y  $x_i$  y  $\gamma_i^L$  son la composición y el coeficiente de actividad del componente  $i$  de la mezcla líquida. El cociente entre ambas fugacidades  $\frac{f_i^{oS}}{f_i^{oL}} = \gamma_i^L x_i$  puede obtenerse en términos de las condiciones del punto triple [4]:

$$\ln(x_i \gamma_i) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{RT_{ti}} \left(1 - \frac{T_{ti}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(1 - \frac{T_{ti}}{T}\right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln\left(\frac{T_{ti}}{T}\right) \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde  $\Delta h_i^{fus}$  es entalpía de fusión del compuesto puro,  $T_{ti}$  es la temperatura del punto triple del compuesto puro y  $\Delta C_{pi}$  es la diferencia entre los calores específicos del compuesto puro en fase sólida y líquida. Los términos con  $\Delta C_{pi}$  suelen omitirse puesto que su contribución es muy pequeña en comparación con el término con  $\Delta h_i^{fus}$ . Ya que el punto triple y el punto de fusión a presión atmosférica del compuesto puro están muy próximos, la ecuación 2 queda:

$$\ln(x_i \gamma_i) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{RT_{mi}} \left(1 - \frac{T_{mi}}{T}\right) \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde los valores de los coeficientes de actividad son representativos del carácter no ideal de la disolución y se determinan mediante un modelo de la energía libre de Gibbs.

## 2.2. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

La técnica DSC mide la diferencia térmica entre dos células situadas en el mismo recipiente (un horno) bajo las mismas condiciones de medida. Una de las celdas contiene la muestra del material a estudiar mientras que la otra está vacía. Se conocen las masas de ambas celdas, la de medida y la de referencia. Un proceso endotérmico o exotérmico en la celda de medida provoca un pico negativo o positivo (“*exo up*” criteria) en la curva DSC. Para el DSC modelo Q2000 (TA Instruments, New Castle), el flujo de calor entre las dos celdas,  $dh/dt$  se modela siguiendo la ecuación:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left( \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre la muestra,  $T_s$ , y la de la referencia,  $T_r$ ;  $\Delta T_0$  es la diferencia entre la temperatura de la celda de medida y el sensor;  $R_r$  y  $C_r$  la resistencia térmica y la capacidad calorífica del sensor de la celda de referencia y  $R_s$  y  $C_s$  la resistencia térmica y la capacidad calorífica del sensor de la celda de medida. Las constantes  $R_r$ ,  $C_r$ ,  $R_s$  y  $C_s$  se determinan en un proceso de calibración de dos pasos, midiendo primero con el horno en vacío, sin celdas y luego con dos cristales de zafiro, colocados directamente encima de los termopares, en todo el rango de temperatura del equipo ( $T=193.15 \text{ K}$  a  $673.15 \text{ K}$ ). La calibración en entalpía y temperatura se realiza con una muestra de Indio. Las incertidumbres estimadas en temperatura y entalpía son 0.3 K con una repetitividad de 0.1 K y 1.2 J/g con una repetitividad de 0.7 J/g respectivamente.

## 3. Experimental

### 3.1. Materiales

El indio utilizado para la calibración del equipo ha sido suministrado por el fabricante, con certificado como material de referencia LGC2601 con pureza 0,9999998. Los compuestos químicos utilizados en el trabajo proceden de Fluka (ciclohexano, benceno, hexadecano y tetradecano) y de Sigma-Aldrich (ciclohexilamina) de la máxima pureza disponible (>99 mol %). Previamente a su utilización, los líquidos se almacenan en recipientes con tamiz molecular (Union Carbide Type 4D, Fluka) para controlar su contenido en humedad. Todos los compuestos son utilizados sin tratamientos adicionales. Las densidades a 298.15 K y presión atmosférica están de acuerdo con los valores encontrados en la literatura, como se recoge en la tabla 1. El contenido en agua de las muestras se determina mediante el método Karl-Fisher y los valores se muestran también en la Tabla 1. Las temperaturas y entalpías de fusión de las sustancias puras se recogen en la Tabla 2.

### 3.2. Procedimiento experimental

Las mezclas estudiadas se preparan mediante pesada utilizando una balanza HR-202 (precisión  $\pm 10^{-5}$  g). La conversión a magnitudes molares se basa en la tabla de masas atómicas relativas de 2013 publicada por la CIAAW (Commission of Isotopes Abundances and Atomic Weights) de la IUPAC[5]. Las muestras son introducidas en las cápsulas de medida (T-zero aluminium hermetic) e inmediatamente selladas. Las temperaturas y entalpías de fusión se determinan mediante un calorímetro diferencial de barrido, DSC Q2000 equipado con un sistema de refrigeración RSC90 que permite trabajar entre 243,15K y 373,15 K. Todas las medidas se realizan en atmósfera de nitrógeno con una pureza en fracción molar superior al 99,999% y con un caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min. Las muestras son enfriadas en el DSC desde temperatura ambiente hasta 243,15 K y después calentadas lentamente a un ratio de 1 K/min. Esta baja velocidad de calentamiento permite obtener termogramas con picos fácilmente integrables.

Cuando un compuesto puro se funde mediante barrido, la transición de fase queda reflejada mediante un pico exotérmico (criterio “*exo up*”) en el termograma del proceso. En este caso, el calor latente de fusión  $\Delta h_{fus}$  es el área entre la curva del DSC y la línea base de capacidad calorífica. La temperatura de fusión  $T_{fus}$  se obtiene extrapolando el punto onset de la curva de flujo de calor, es decir, el punto de corte entre la línea base utilizada para la integración del calor de fusión y la línea tangente a la curva

de flujo en el primer punto de inflexión. En la tabla 2 se muestran los valores de las temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos puros utilizados en este trabajo junto con los valores encontrados en la bibliografía.

Tabla 4: Propiedades de los compuestos puros empleados a 298.15 K y presión atmosférica.

Compuesto	CAS	Fuente	Fracción molar inicial	$\rho^a/\text{kgm}^{-3}$ Exp.	$\rho/\text{kgm}^{-3}$ Lit.	Contenido en agua <sup>b</sup>
Ciclohexilamina	108-91-8	Sigma-Aldrich	$\geq 98\%$	862,69	862,85 <sup>c</sup>	$355 \times 10^{-6}$
Benceno	71-43-2	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$	874,15	873,60 <sup>d</sup>	$31 \times 10^{-6}$
Ciclohexano	110-82-7	Fluka	$\geq 99\%$	774,39	773,87 <sup>d</sup>	$18 \times 10^{-6}$
Tetradecano	629-59-4	Fluka	$\geq 99\%$	759,28	759,32 <sup>e</sup>	$15 \times 10^{-6}$
Hexadecano	544-76-3	Fluka	$\geq 99\%$	770,22	770,32 <sup>e</sup>	$42 \times 10^{-6}$

<sup>a)</sup> Incertidumbre en la medida de la densidad  $u(\rho) = \pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$ ;  $u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ ;  $u(P) = \pm 0,01 \text{ kPa}$ ; <sup>b)</sup> En fracción molar; c) Ref. [6]; d) Ref. [7]; Ref. [8]

Tabla 5: Temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos puros empleados.

Compuesto	$T_F / \text{K}$ (exp)	$\Delta H_F / \text{J mol}^{-1}$ (exp)	$T_F / \text{K}$ (Lit.)	$\Delta H_F / \text{J mol}^{-1}$ (Lit.)
Ciclohexilamina	255.43	16541	255.1 <sup>a</sup>	16500 <sup>a</sup>
Benceno	278.67	9797	278.7 <sup>b</sup>	9870 <sup>b</sup>
Ciclohexano	279.92	2657	278.8 <sup>b</sup>	2680 <sup>b</sup>
Tetradecano	279.16	44617	279.0 <sup>b</sup>	45070 <sup>b</sup>
Hexadecano	291.19	53213	290.7 <sup>c</sup>	53000 <sup>c</sup>

<sup>a)</sup> Ref. [9]; <sup>b)</sup> Ref. [10]; <sup>c)</sup> Ref. [11]

En el caso de mezclas binarias, el DSC de sistemas que muestran un eutéctico simple y completa inmiscibilidad en la fase sólida se caracteriza por dos picos, uno, representativo del eutéctico cuya temperatura de inicio (onset)  $T_E$  no depende de la concentración y que marca la línea de sólido, y un segundo, cuya temperatura es función de la composición de la mezcla que determina la transición sólido-líquido, cuando el resto del componente sólido en equilibrio se funde completamente. El punto final de este segundo pico marca la temperatura del líquido,  $T_L$ . De igual manera, a medida que se modifica la composición de la mezcla, se modifican las áreas correspondientes a ambos picos ( $\Delta H_E$  y  $\Delta H_L$ ), aumentando uno y disminuyendo el otro hasta que en la composición próxima a la del eutéctico, ambos picos se superponen presentando un termograma semejante al de un compuesto puro. Mientras que la temperatura del eutéctico se determina fácilmente, debido a la superposición de efectos en las curvas del calorímetro, la temperatura del líquido no es sencilla de determinar. Si bien el punto del máximo del pico correspondiente a la transición puede ser una buena aproximación [12], con el fin de considerar un posible retardo en la transición, se sugiere [13] la determinación de  $T_L$  como:

$$T_L = T_P - \frac{h_L}{h_E} \Delta T \quad \text{Ecuación 10}$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la temperatura del máximo y la del onset del pico del eutéctico,  $T_P$  la temperatura del máximo del pico de la transición del líquido y  $h_L$  y  $h_E$  las alturas máximas de los picos del líquido y del eutéctico respectivamente. Una posible forma de determinar la composición del eutéctico consiste en representar  $\Delta H_E$  y  $\Delta H_L$  en función de la composición buscando el máximo de  $\Delta H_E$  y el mínimo de  $\Delta H_L$  en lo que se conoce como el triángulo de Tammann [14]. Sin embargo no es sencillo obtener valores exactos de estas magnitudes por la pequeña cantidad de muestra utilizada en este procedimiento y la superposición de los efectos en las proximidades del eutéctico. Un método alternativo que evita estos inconvenientes consiste en la determinación de la fracción de eutéctico,  $f_E$ , definida como:

$$f_E = \frac{\Delta H_E}{\Delta H_E + \Delta H_L}$$

Ecuación 11

La función de transformación fraccional,  $f_L$ , representa el porcentaje de la transición de fase que se ha realizado a cada temperatura, el decir, a cada temperatura, el porcentaje de líquido existente en la mezcla con respecto al sólido. Esta curva presenta un cambio brusco de la curvatura en las proximidades del eutéctico ( $f_E$ ), fácilmente reconocible, mientras que la transición sólido-líquido para un compuesto puro ocurre de manera uniforme.  $f_E$  tiene el valor 0 para los compuestos puros y su valor es 1 en el eutéctico, con lo que imponiendo las condiciones de contorno adecuadas, la representación de  $f_E$  en función de la composición de la mezcla permite determinar la composición del eutéctico de manera precisa[1].

Para comprobar la bondad del equipo se ha realizado la medida del SLE del sistema binario ciclohexano+benceno utilizando como referencia los datos de Ott et al[2]. Los resultados de la comparación se pueden observar en la Tabla 3 y las Figuras 3 y 4.

Tabla 6: Datos SLE del sistema binario ciclohexano + benceno.

$x_1$	T /°C	$F_E$	$T_E$ /°C	$x_1$	T /°C	$F_E$	$T_E$ /°C
0.0000	5.79	0	NA	0.5312	-25.54	0.623	-40.45
0.0557	1.63	0.050	-40.25	0.5443	-26.28	0.750	-40.45
0.1256	-1.71	0.079	-40.35	0.6025	-30.10	0.829	-40.68
0.1620	-3.80	0.152	-40.35	0.6988	-38.20	0.959	-40.39
0.2037	-6.65	0.195	-40.47	0.7906	-29.51	0.787	-40.14
0.2581	-9.09	0.265	-40.34	0.8353	-25.69	0.719	-40.06
0.2949	-11.70	0.348	-40.33	0.8805	-15.27	0.423	-40.14
0.3521	-15.44	0.388	-41.29	0.9315	-8.692	0.329	-40.49
0.3902	-17.39	0.446	-40.37	1.0000	6.770	0	NA
0.4508	-20.85	0.615	-40.08				

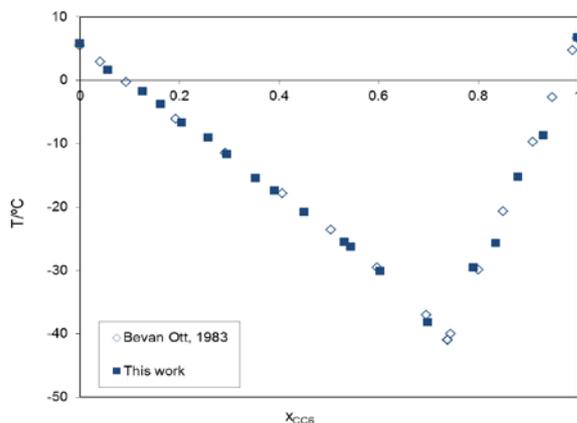


Figura 3: SLE del sistema binario ciclohexano (1) + Benceno (2);  $\diamond$  Referencia [2];  $\blacksquare$  este trabajo

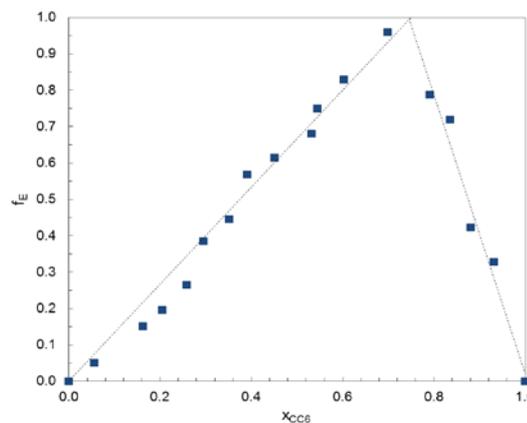


Figura 4: Estimación de la composición del eutéctico de la mezcla Ciclohexano + Benceno mediante la función de transformación fraccional

De la figura 4, la composición estimada para el eutéctico en la mezcla ciclohexano + benceno es 0.7444, con un error sobre la composición determinada a partir de la referencia [2] de 0.7%.

Con este equipo se han determinado las curvas SLE de los sistemas binarios ciclohexilamina + tetradecano y ciclohexilamina + hexadecano. La ciclohexilamina (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N) es un amina alifática primaria, que se caracteriza por presentar una transición sólido-sólido (II-I) muy próxima a la transición sólido-líquido. Como el calor de fusión es mucho mayor que el de la transición sólido-sólido, el compuesto no se considera cristal plástico[9]. Los datos experimentales del equilibrio sólido-líquido se presentan en la figura 5 y en la Tabla 4.

Tabla 7: Datos experimentales del equilibrio sólido-líquido de los sistemas ciclohexilamina (1) + CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> (n=10,12).

x <sub>1</sub>	T/°C	T <sub>E</sub> /°C	x <sub>1</sub>	T/°C	T <sub>E</sub> /°C	x <sub>1</sub>	T/°C	T <sub>E</sub> /°C	x <sub>1</sub>	T/°C	T <sub>E</sub> /°C
0.0000	6.01	na	0.6514	-2.88	-18.41	0.0000	18.04	na	0.5976	9.22	-19.06
0.0679	5.39	-17.64	0.6958	-4.05	-18.15	0.1116	15.78	-19.40	0.6967	6.08	-18.52
0.1769	3.99	-17.94	0.7476	-6.81	-18.45	0.1849	14.69	-19.48	0.7976	4.88	-18.69
0.1967	3.09	-17.93	0.8018	-10.98	-18.11	0.2199	14.48	-19.91	0.8264	3.52	-18.7
0.2621	2.50	-18.36	0.8058	-11.85	-18.32	0.2987	13.00	-18.85	0.8577	-15.13	-17.08
0.2689	2.17	-17.92	0.8380	-17.9	-18.32	0.3702	12.52	-19.50	0.8981	-17.10	-17.10
0.3797	0.42	-18.08	0.9014	-17.22	-18.15	0.4600	11.32	-18.17	1.0000	-17.77	na
0.5166	-1.01	-18.40	1.0000	-17.77	na	0.4792	11.31	-19.03			
0.5937	-2.50	-18.13				0.5114	10.51	-19.24			

La proximidad de la composición del eutéctico al punto de fusión de la ciclohexilamina y la superposición de la transición sólido-sólido de este compuesto no ha permitido el cálculo del eutéctico mediante el procedimiento de la función de transformación fraccional para los sistemas estudiados.

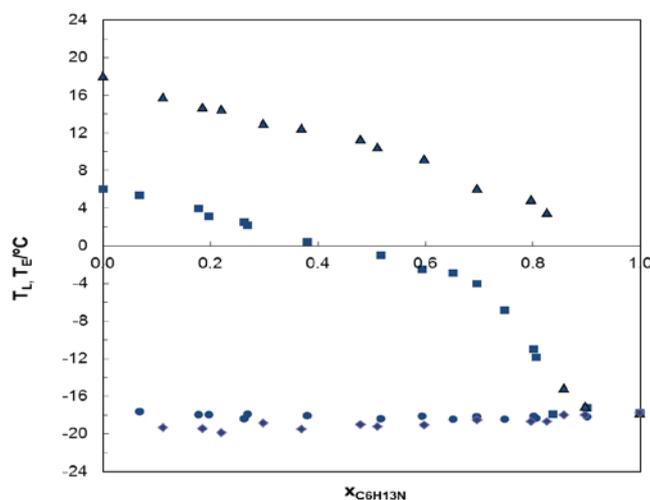


Figura 5: SLE de los sistemas binarios ciclohexilamina + tetradecano (■ T<sub>L</sub>; ● T<sub>E</sub>) y ciclohexilamina + hexadecano (▲ T<sub>L</sub>; ◆ T<sub>E</sub>)

#### 4. Conclusiones

Se ha realizado la puesta a punto de un equipo Q2000 para la determinación del equilibrio sólido-líquido mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC. El sistema permite la determinación de la temperatura y la entalpía del cambio de fase tanto para compuestos puros como mezclas. La bondad del mismo se ha mostrado con el estudio del sistema binario ciclohexano + benceno, sistema del que se ha determinado el diagrama de fases y la composición del eutéctico. Se han determinado los equilibrios sólido-líquido de las mezclas binarias ciclohexilamina + tetradecano y ciclohexilamina + hexadecano. Ambos sistemas presentan un eutéctico simple para una composición elevada en ciclohexilamina, que no puede ser exactamente determinada con los procedimientos habituales por la superposición de los picos del termograma.

#### 5. Referencias

- [1] HUANG, C.C. and CHEN, Y.P., *Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(16): p. 3175-3185.
- [2] BEVAN OTT, J. and REX GOATES, J., *(Solid + liquid) phase equilibria in binary mixtures containing benzene, a cycloalkane, an n-alkane, or tetrachloromethane An equation for representing (solid + liquid) phase equilibria*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1983. **15**(3): p. 267-278.
- [3] GARSIDE, J., DAVEY, R.J., and JONES, A.G., *Advances in industrial crystallization*. 1991: Butterworth-Heinemann.
- [4] WALAS, S.M., 8 - *Liquid-Solid Equilibrium*, in *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, S.M. WALAS, Editor. 1985, Butterworth-Heinemann. p. 395-432.
- [5] COPLEN, T.B., BRAND, W.A., MEIJA, J., GRÖNING, M., HOLDEN, N.E., BERGLUND, M., BIÈVRE, P.D., LOSS, R.D., PROHASKA, T., and WALCZYK, T. *Atomic weights of the elements 2013*
- [6] MALEK, N.I., IJARDAR, S.P., MASTER, Z.R., and OSWAL, S.B., *Temperature dependence of densities, speeds of sound, and derived properties of cyclohexylamine + cyclohexane or benzene in the temperature range 293.15–323.15 K*. Thermochemica Acta, 2012. **547**(0): p. 106-119.
- [7] RIDDICK, J.A., BUNGER, W.B., and SAKANO, T.K., *Organic Solvents, Techniques of Chemistry*, 1986. **2**.
- [8] ZHU, S., SHEN, S., BENSON, G.C., and LU, B.C.Y., *Excess enthalpies of (methyl 1,1-dimethylpropyl ether + an n-alkane) at the temperature 298.15 K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1994. **26**(1): p. 35-39.
- [9] HAMANN, F. and WÜRFLINGER, A., *DTA Measurements on Fluoro- and Amino-cyclohexane under High Pressure*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1999. p. 85.
- [10] DOMALSKI, E.S. and HEARING, E.D., *Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1996. **25**(1): p. 1-525.
- [11] MONDIEIG, D., RAJABALEE, F., METIVAUD, V., OONK, H.A.J., and CUEVAS-DIARTE, M.A., *n-Alkane Binary Molecular Alloys*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(5): p. 786-798.
- [12] WEI, D., ZHANG, X., and LI, H., *Solid-liquid phase equilibrium study of n-octadecane + lauryl alcohol binary mixtures*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2013. **60**: p. 94-97.
- [13] CHEN, Y.P., TANG, M., and KUO, J.C., *Solid-liquid equilibria for binary mixtures of N-phenylacetamide with 4-aminoacetophenone, 3-hydroxyacetophenone and 4-hydroxyacetophenone*. Fluid Phase Equilibria, 2005. **232**(1-2): p. 182-188.
- [14] CHERNIK, G.G., *Phase equilibria in phospholipid-water systems*. Advances in Colloid and Interface Science, 1995. **61**(C): p. 65-129.