

SUMMARY

1. The condensation of dichloropyromellitic acid dianhydride (I) with substituted anilines (*o*-, *p*-chloro-, *p*-fluoro) gave new derivatives of dianilino-pyromellitic acid di-phenylimide (II, VI, VII).

2. The condensation of dichloropyromellitic acid di-methylimide (IX) or of compound I with ethylamine yielded 1,4-di-ethylamino-pyromellitic acid di-ethylimide (X).

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

211. Die Mischungswärmen und Brechungsindices des binären Systems Wasser-*t*-Butanol bei 25°

von H. Arm

(12. VII. 62)

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen der zwischenmolekularen Kräfte organischer Stoffe wurden die Mischungswärmen des Systems Wasser-*t*-Butanol bestimmt, wobei ein früher beschriebenes Kalorimeter zur Anwendung kam¹⁾. In Fig. 1 sind die integralen Mischungswärmen als Funktion des Molenbruches x_2 von *t*-Butanol dargestellt.

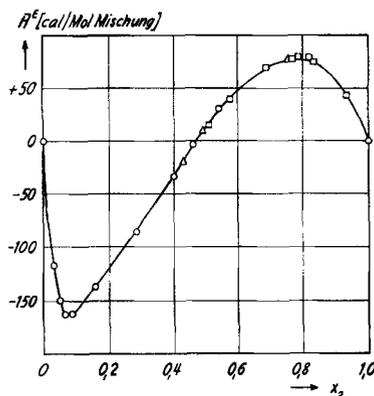


Fig. 1. *Integrale Mischungswärmen des Systems Wasser-*t*-Butanol bei 25°*
(Erklärung der Symbole im Text)

Die Mischungswärmen des untersuchten Systems zeigen einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen der Systeme Wasser-Äthanol bei höheren Temperaturen, Wasser-*n*-Propanol und Wasser-Isobutanol²⁾. Eine Diskussion des Verhaltens erfolgt später

¹⁾ H. ARM, *Helv. 45*, 1551 (1962).

²⁾ E. BOSE, *Z. physikal. Chem.* 58, 585 (1907).

im Zusammenhang mit den übrigen Mischungsfunktionen und im Vergleich mit andern binären Systemen.

Den Gang des Brechungsindex der Mischungen mit dem Molenbruch x_2 zeigt Fig. 2. Diese Werte wurden unter anderem zur Kontrolle der Zusammensetzung der Mischungen verwendet.

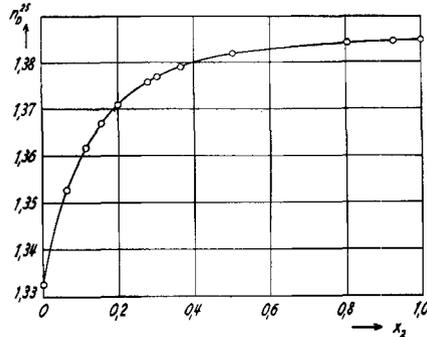


Fig. 2. Brechungsindices des Systems Wasser-t-Butanol bei 25°.

Experimentelles

Reinheit der Substanzen. – Wasser: gereinigt in einer Gemischtbett-Ionenaustauscheranlage. Spezifischer Widerstand: ca. $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. – t-Butanol: *purissimum*-Qualität der FLUKA AG in Buchs. Reinheit: > 99,7%. Schmelzpunkt: 24–25°. Wassergehalt: < 0,15%. Gas-chromatographische Reinheitsprüfungen am Anfang und Ende der Versuchsserie bestätigen den hohen Reinheitsgrad von über 99,7%.

Brechungsindices des Systems Wasser-t-Butanol. In Tabelle 1 sind die Brechungsindices n_D^{25} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des t-Butanols angegeben. Sie wurden mit einem ABBÉ-Refraktometer der Firma ZEISS gemessen.

Tabelle 1. Brechungsindices des Systems Wasser-t-Butanol in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 bei 25°.

x_2	n_D^{25}	x_2	n_D^{25}
0,0000	$1,3325 \pm 0,0002$	$0,3008 \pm 0,0001$	$1,3769 \pm 0,0002$
$0,0572 \pm 0,0001$	$1,3527 \pm 0,0002$	$0,3646 \pm 0,0001$	$1,3790 \pm 0,0002$
$0,1063 \pm 0,0001$	$1,3620 \pm 0,0002$	$0,5024 \pm 0,0001$	$1,3820 \pm 0,0002$
$0,1522 \pm 0,0001$	$1,3673 \pm 0,0002$	$0,8039 \pm 0,0001$	$1,3842 \pm 0,0002$
$0,1946 \pm 0,0001$	$1,3713 \pm 0,0002$	$0,9265 \pm 0,0001$	$1,3846 \pm 0,0002$
$0,2757 \pm 0,0001$	$1,3759 \pm 0,0002$	1,0000	$1,3848 \pm 0,0002$

In der Tabelle 2 sind die Fehler von x_2 angegeben, mit welchen man rechnen muss, wenn auf Grund der graphischen Darstellung von n_D^{25} gegen x_2 aus dem Brechungsindex der Molenbruch bestimmt werden soll.

Tabelle 2. Fehler bei der Bestimmung des Molenbruchs x_2 aus dem Brechungsindex.

x_2	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
Fehler	$\pm 0,001$	0,002	0,003	0,005	0,007	0,010	0,014	0,020	0,026	0,036

Mischungswärmen des Systems Wasser-t-Butanol. Das ausnutzbare Volumen der äusseren Glocke des Kalorimeters beträgt 3 ml. In die innere Glocke muss mindestens 0,5 ml eingefüllt werden, da sonst die Fehler durch Benetzungsverluste zu gross werden. Das Volumenverhältnis

der beiden Komponenten beträgt also im Extremfall 1:6. Dies entspricht einem Molenbruch x_2 von ca. 0,5. Im Gebiete von x_2 zwischen 0 und 0,5 konnten also die Mischungswärmen direkt durch Vermischen der beiden reinen Komponenten bestimmt werden. Im Konzentrationsgebiet zwischen 0,5 und 1,0 mussten Verdünnungswärmen bestimmt und daraus die Mischungswärmen wie folgt berechnet werden:

Die intermediäre Verdünnungswärme L^* ist gegeben durch

$$L^* = \frac{\Delta H'}{n_1} = L(x_1^{II}) - L(x_1^I).$$

($\Delta H'$ = im Kalorimeter gemessene Enthalpiegrösse, L = integrale Lösungswärme, n_1^{II} = Molzahl des Wassers nach dem Verdünnen, x_1^{II} = Molenbruch des Wassers nach dem Verdünnen, x_1^I = Molenbruch des Wassers vor dem Verdünnen.)

Setzt man

$$L(x_i^j) = \frac{1}{x_i^j} \cdot \bar{H}_j^E$$

(x_i = Molenbruch der Komponente i , \bar{H}^E = integrale Mischungswärme; j bedeutet den Zustand, entweder vor oder nach dem Mischen) in die obige Gleichung ein, so erhält man

$$\frac{\Delta H'}{n_1^{II}} = \frac{1}{x_1^{II}} \bar{H}_{II}^E - \frac{1}{x_1^I} \bar{H}_I^E.$$

(Index I bezeichnet hier wieder den Zustand vor, Index II den Zustand nach dem Verdünnen.)

Nach einer Umformung und Auflösung nach \bar{H}_{II}^E erhält man

$$\bar{H}_{II}^E = \frac{\Delta H'}{n_1^{II} + n_2^{II}} + \frac{x_1^{II}}{x_1^I} \bar{H}_I^E.$$

Verdünt man also Mischungen, deren integrale Mischungswärmen \bar{H}_I^E bekannt sind, im Kalorimeter und misst die auftretenden Enthalpieänderungen $\Delta H'$, so können nach der obigen Gleichung die integralen Mischungswärmen \bar{H}_{II}^E der entstehenden Mischungen berechnet werden, sofern die Zusammensetzungen vor und nach dem Mischen bekannt sind.

Die Zusammensetzung der einzelnen Mischungen wurde gravimetrisch bestimmt und in etwa der Hälfte der Versuche durch Messung des Brechungsindex überprüft, wobei überall innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung festgestellt wurde.

In Tabelle 3 sind die direkt bestimmten Mischungswärmen im Bereich von $x_2=0$ bis $x_2=0,5$ enthalten.

Tabelle 3. *Direkt bestimmte Mischungswärmen*

Menge in Gramm		x_2		H (cal)	\bar{H}_I^E (cal)
Wasser	<i>t</i> -But.	aus Einwaagen berechnet	aus Brechungs- index bestimmt		
2,9840	0,3863	0,0305 ± 0,0001	0,030 ± 0,001	- 20,10	- 118 ± 1
1,9539	0,4036	0,0478 ± 0,0001	0,047 ± 0,001	- 17,07	- 150 ± 1
1,9458	0,5221	0,0612 ± 0,0001	—	- 18,88	- 164 ± 1
1,9524	0,7409	0,0845 ± 0,0001	0,085 ± 0,001	- 19,22	- 162 ± 1
0,9595	0,7426	0,1582 ± 0,0001	—	- 8,67	- 137 ± 1
0,9489	1,5219	0,2804 ± 0,0001	0,277 ± 0,003	- 6,22	- 85 ± 1
0,5523	1,5219	0,4012 ± 0,0001	0,400 ± 0,005	- 1,68	- 33 ± 1
0,5329	1,9132	0,4662 ± 0,0001	0,463 ± 0,007	- 0,15	- 3 ± 1
0,4745	2,2699	0,5376 ± 0,0001	0,540 ± 0,010	+ 1,78	+ 31 ± 1

ΔH ist die im Kalorimeter bestimmte Enthalpieänderung. Die direkt bestimmten Mischungswärmen sind in Fig. 1 als Kreise angegeben.

Tabelle 4 enthält die \bar{H}^E -Werte, welche aus experimentell bestimmten Verdünnungswärmen berechnet wurden, im Bereich $x_2 = 0,51$ bis $x_2 = 1$. In der ersten Kolonne sind in Klammern die Nummern der Mischungen angegeben, welche verdünnt wurden. Die Daten für diese Mischungen lauten:

$$\begin{aligned} (1) \quad x_2^I &= 0,4926 & \bar{H}_I^E &= + 9,5 \text{ cal} \\ (2) \quad x_2^I &= 0,4312 & \bar{H}_2^E &= - 18,5 \text{ cal} \\ (3) \quad x_2^I &= 0,7630 & \bar{H}_I^E &= + 77,5 \text{ cal} \end{aligned}$$

Die Werte \bar{H}_I^E dieser drei Mischungen wurden aus einer vergrößerten Darstellung der Fig. 1 interpoliert; sie sind in dieser als Dreiecke, die aus Verdünnungswärmen berechneten Mischungswärmen als Quadrate angegeben.

Tabelle 4. Aus Verdünnungswärmen berechnete Mischungswärmen

Menge in Gramm		x_2^{II}		H' (cal)	\bar{H}_{II}^E (cal)
Mischung	<i>t</i> -But.	aus Einwaagen berechnet	aus Brechungs- index bestimmt		
(2) 2,5029	0,7255	0,5116 \pm 0,0001	—	+ 2,13	+ 15 \pm 2
(1) 2,3926	0,7334	0,5732 \pm 0,0001	—	+ 2,00	+ 40 \pm 2
(2) 0,7923	1,1380	0,6864 \pm 0,0001	—	+ 2,75	+ 70 \pm 2
(1) 0,7812	1,5296	0,7696 \pm 0,0001	0,775 \pm 0,020	+ 2,78	+ 78 \pm 2
(2) 0,7972	2,3171	0,7862 \pm 0,0001	0,775 \pm 0,020	+ 4,33	+ 79 \pm 2
(1) 0,7877	2,3189	0,8196 \pm 0,0001	0,818 \pm 0,026	+ 3,67	+ 79 \pm 2
(3) 1,5418	0,7406	0,8300 \pm 0,0001	—	+ 0,68	+ 75 \pm 2
(3) 0,7541	2,3314	0,9334 \pm 0,0001	—	+ 0,93	+ 43 \pm 2

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER danke ich für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Sie wurde ermöglicht durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS zur Erforschung zwischenmolekularer Kräfte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Mischungswärmen und Brechungsindices des binären Systems Wasser-*t*-Butanol mit einem früher beschriebenen Mischungskalorimeter bei 25° bestimmt.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie
der Universität Bern