

Mischungsenthalpien und Mischbarkeit von Aceton, Benzol und Wasser¹⁾

VON HANS-HEINRICH MÖBIUS

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im System Aceton—Benzol werden bei 20 und 30° C und im System Aceton—Wasser bei 20° C die Mischungswärmen gemessen und daraus die mittleren und partiellen molaren Mischungsenthalpien ermittelt sowie die geringe Abweichung der Molwärme der etwa äquimolaren Aceton—Benzol-Mischung vom Idealwert berechnet. Zur Trocknung des Acetons erweist sich nur P_2O_5 als geeignet. Im System Aceton—Wasser wird entgegen den bisherigen Literaturangaben ein Konzentrationsgebiet mit positiven Mischungsenthalpien nachgewiesen.

Mittels eines Titrationsverfahrens und refraktometrischer Analyse wird die Mischungslücke mit ihren Konoden im ternären System Aceton—Benzol—Wasser ermittelt und die Verteilungskurve von Aceton zwischen Benzol und Wasser berechnet.

1. Mischungsenthalpien

Beim Mischen von Aceton mit Benzol oder Wasser treten nur relativ kleine Enthalpieänderungen auf, deren Messung den hohen Dampfdruck dieser Substanzen mit den entsprechenden Verdampfungseffekten zu berücksichtigen hat. Über die erforderliche Apparatur und Meßmethodik berichtet die vorangehende Arbeit.

Die auf Substanzverunreinigungen beruhenden Verfälschungen der Mischungsenthalpien können die rein apparativen Fehler um mehr als das Zehnfache übertreffen. Das zeigen Meßergebnisse, nach denen etwa 0,35 Gew.-% Wasser im Aceton die Mischungswärmen im System Aceton—Benzol um rund 11% vergrößern. Ganz besondere Aufmerksamkeit hat also der Trocknung der Substanzen zu gelten:

Aceton. Mehrmalige fraktionierte Destillation über pulverisiertem $CaCl_2$ entsprechend den Angaben von FRAHM²⁾ ergab kein trockenes Aceton. Auch zwölfstündiges Kochen am Rückfluß über amalgamiertem Aluminium genügten zur Trocknung nicht. Völlig trockenes Aceton ließ

¹⁾ Teil der Diplomarbeit, Rostock, Februar 1954.

²⁾ K. L. WOLF, H. FRAHM u. H. HARMS, Z. physik. Chem., Abt. B, **36**, 137 (1937).

sich nach einem Vorschlag von Herrn Dr. G. SCHNUCHEL mit P_2O_5 erhalten: Nach Vortrocknung mit $CaCl_2$ wurde das Aceton eine Nacht über P_2O_5 gestellt, wobei es sich unter Erwärmung allmählich braun bis schwarz verfärbte. Die Destillation über eine Jenaer Vakuummantelkolonne unmittelbar vom P_2O_5 ergab völlig farbloses, nach Siedepunkt (Kp_{754} 56,1° C) und Brechungsindex (n_D^{20} 1,35866) einwandfreies Aceton. Alle durch die robuste Methode eventuell entstandenen Zersetzungs- bzw. Kondensationsprodukte unterscheiden sich vom Aceton durch wesentlich andere Siedepunkte (Mesitylen, Mesityloxyd, Phoron, Durole, Propylen u. a.).

Benzol. Benzol „pro analysi“ wurde zweimal von Na unter jeweiliger Verwendung der Mittelfraktion abdestilliert und über Na aufbewahrt.

a) Die Mischungsenthalpien im System Aceton—Benzol

Aus den gemessenen Wärmeeffekten wurden durch Bezug auf ein Mol Mischung die mittleren molaren Mischungsenthalpien $\Delta H_{m(A,B)}$ berechnet, die in Tabelle 1 mit den Kompressions- und Verdampfungs-korrekturen aufgeführt und in Abb. 1 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 1
Mittlere molare Mischungsenthalpien Aceton—Benzol

	Nr.	x_A	$q_{beob.}$	$q_{Kompr.}$	$q_{Verd.}$	$q_{korr.}$	$\Delta H_{m(A,B)}$
20,0° C	1	0,4867	19,93	+ 0,009	— 0,010	19,93	34,59
30,0° C	1	0,0666	7,550	+ 0,008	+ 0,026	7,584	12,79
	2	0,1215	12,56	+ 0,009	+ 0,010	12,58	19,86
	3	0,2811	14,88	+ 0,009	+ 0,018	14,91	30,67
	4	0,4967	19,56	+ 0,010	— 0,020	19,55	34,93
	5	0,7430	14,86	+ 0,008	+ 0,024	14,89	26,83
	6	0,9285	6,986	+ 0,008	+ 0,015	7,009	9,641

Der Vergleich der Messungen bei 20,0° und bei 30,0° C läßt erkennen, daß die Mischungsenthalpien mit Erhöhung der Temperatur wenig größer (d. h. thermodynamisch positiver) werden. Das bedeutet nach dem KIRCHHOFFSchen Satz, daß die spezifischen Wärmen der realen Mischungen kleiner sind, als nach idealen Mischungsgesetzen zu erwarten wäre. Der Effekt ist jedoch sehr klein: Beispielsweise für die etwa äquimolare Mischung ergeben sich —0,03 cal/mol · grad als Korrektur des Idealwertes 30,85 cal/mol · grad, der sich aus Literaturangaben von spezifischen Wärmen der reinen Stoffe berechnet.

Um den starken Einfluß des Wassers auf Mischungswärmen aufzuzeigen, sind in Abb. 1 durch die gestrichelte Kurve die Messungen mit

dem durch CaCl_2 nicht völlig getrockneten Aceton wiedergegeben. Die beobachteten Wärmeeffekte wurden entsprechend dem Wassergehalt auf die Summe dreier Molzahlen bezogen und die molaren Konzentrationen zur graphischen Darstellung im System Aceton—Benzol derart auf 3 Komponenten umgerechnet, daß die Summe der Konzentrationen von

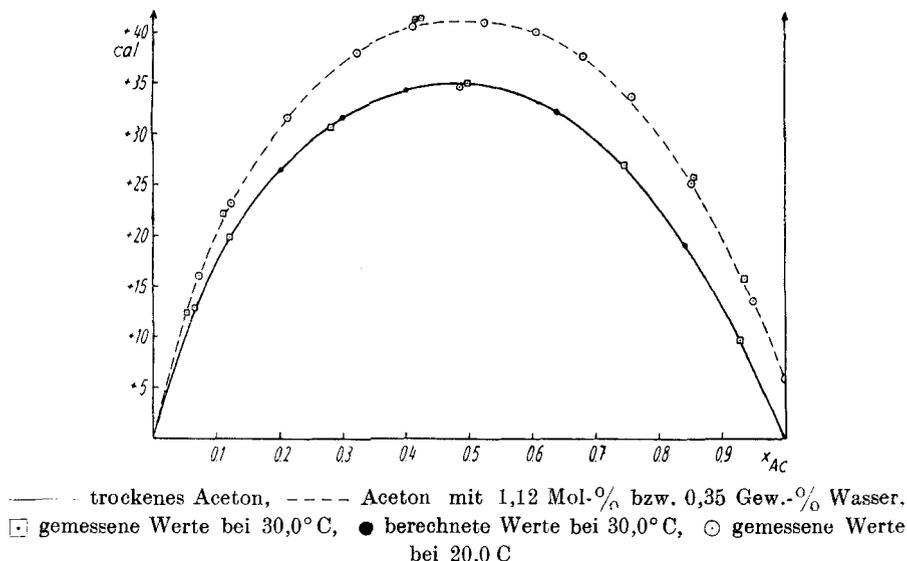


Abb. 1. Mittlere molare Mischungsenthalpien Aceton—Benzol

Aceton und Benzol jeweils 1 ist. Der den Messungen vorweggenommene Mischungseffekt Aceton—Wasser wurde aus den Messungen im System Aceton—Wasser interpoliert und entsprechend zur Mischungsenthalpie wäßriges Aceton—Benzol addiert. Deshalb endet die gestrichelte Kurve auf der Seite des Acetons oberhalb der Nulllinie.

Die für die partiellen Mischungsenthalpien erforderliche Differentiation konnte rein rechnerisch durchgeführt werden. Durch die Punkte

$$(x_A = 0/\Delta H_{m(A,B)} = 0), P_1, P_2, P_4, P_5, P_6 \text{ und } (x_A = 1/\Delta H_{m(A,B)} = 0)$$

wurde eine Gleichung 6. Grades hindurchgelegt:

$$\Delta H_{m(A,B)} = 237,178 x_A - 779,148 x_A^2 + 1660,139 x_A^3 + - 2150,944 x_A^4 + 1401,408 x_A^5 - 368,634 x_A^6 \quad (1)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Zwischenwerte (Tabelle 2) liegen einwandfrei im vermutlichen Kurvenverlauf (siehe Abb. 1), und die rechnerische Kurve kommt dem nicht einbezogenen Punkt P_3 sehr nahe. In den Bereichen kleinster Konzentrationen vernachlässigt der Potenz-

ansatz den von der Theorie geforderten linearen Verlauf der $\Delta H_{m(A,B)}$ -Kurve, was aber beim geringen Umfang dieser Gebiete und der dort ohnehin schwachen Krümmung der Kurve ein nur kleiner Fehler ist.

Tabelle 2
Berechnete Zwischenwerte zum System Aceton—Benzol

x_A	0,2000	0,3000	0,4000	0,6400	0,8400
$\Delta H_{m(A,B)}$	26,53	31,57	34,23	32,12	19,13

Für die partiellen Mischungsenthalpien ΔH_B ergibt sich aus der differenzierten Gl. 1 und den thermodynamischen Beziehungen die Gleichung

$$\Delta H_B = x_A^2 (779,148 - 3320,278 x_A + 6452,831 x_A^2 - 5605,632 x_A^3 + 1843,169 x_A^4). \quad (2)$$

Eine analoge Gleichung ist für die ΔH_A zu erhalten. Die berechneten partiellen Mischungsenthalpien (Tabelle 3) finden sich in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 3
Partielle molare Mischungsenthalpien Aceton—Benzol bei 30,0° C

Nr.	x_A	ΔH_A	ΔH_B	Nr.	x_A	ΔH_A	ΔH_B
1	0,000	237,2	0,000	7	0,600	22,56	49,70
2	0,100	128,3	5,065	8	0,700	13,29	66,96
3	0,200	79,66	13,25	9	0,800	6,270	88,07
4	0,300	57,47	20,47	10	0,900	1,765	113,8
5	0,400	44,32	27,51	11	1,000	0,000	149,2
6	0,500	33,16	36,68				

Aus dem Jahre 1905 existieren Angaben³⁾ über Mischungswärmen von Aceton und Benzol bei unendlicher Verdünnung, die wenig zuverlässig erscheinen. Die Werte

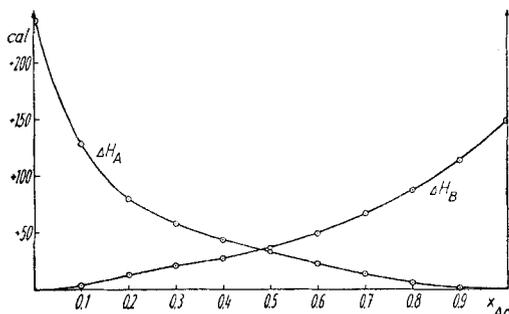


Abb. 2. Partielle molare Mischungsenthalpien Aceton—Benzol bei 30,0° C

sind viel zu hoch, was auf unreinen Substanzen beruhen kann. FRAHM⁴⁾ hat im System Aceton—Benzol einen einzigen Wert bei $x_A = 0,000802$ gemessen ($q_{\text{beob.}} = 0,121$ cal, $q_{\text{kor.}} = 0,113$ cal). Die demunkorrigierten Wert entsprechende molare Mischungsenthalpie kommt der hier gefundenen sehr nahe.

³⁾ TIMOFEEJEW, Ber. Kiew. Polyt. Inst. 1 (1905). Zitiert nach: Chem. Zbl. 1905 II, 429.

⁴⁾ H. FRAHM, Diss. Würzburg 1938.

b) Die Mischungsenthalpien im System Aceton—Wasser

In Tabelle 4 und Abb. 3 werden die im System Aceton—Wasser gefundenen mittleren molaren Mischungsenthalpien $\Delta H_{m(AW)}$ mitgeteilt. Entgegen den Angaben von SANDONNINI und GEROSA⁵⁾⁶⁾ wurden neben

Tabelle 4
Mischungsenthalpien Aceton—Wasser bei 20,0°C

Nr.	x_A	$\Delta H_{m(AW)}$	$\Delta H_{m(A)}$	$\Delta H_{m(W)}$	Gew. %	cal/100 g Mischung
1	0,0000	0	-4000	0	0,00	0
2	0,0519	-139,4	-2683	-147,0	15,01	-693,6
3	0,1198	-185,5	-1549	-210,8	30,49	-813,2
4	0,2009	-202,7	-1009	-253,7	44,76	-777,8
5	0,3305	-158,6	-480,0	-236,9	61,40	-507,4
6	0,4046	-116,0	-286,7	-194,8	68,66	-339,0
7	0,5034	-59,2	-117,6	-119,2	76,57	-155,0
8	0,6602	+17,24	+26,1	+50,7	86,23	+38,8
9	0,7228	+41,78	+57,8	+150,7	89,37	+88,9
10	0,7371	+47,64	+64,6	+181,2	90,04	+100,2
11	0,8088	+67,23	+83,1	+351,5	93,17	+133,4
12	0,8588	+66,51	+77,4	+471,0	95,15	+126,9
13	0,9208	+42,43	+46,1	+535,8	97,40	+77,3
14	1,0000	0	0	+540	100,00	0

den stark negativen Mischungsenthalpien in den Bereichen höherer Wasserkonzentrationen bei anderen Mischungsverhältnissen auch positive Enthalpien gemessen.

Aus der Auftragung in den Maßstäben von SANDONNINI und GEROSA in Abb. 4 wird verständlich, wie ein falscher Meßwert (bei 81 Gew.-% Aceton) über das Gebiet der Abkühlungen hinwegtäuschen konnte. Durch einen einfachen Reagenzglasversuch mit Thermometer und an-

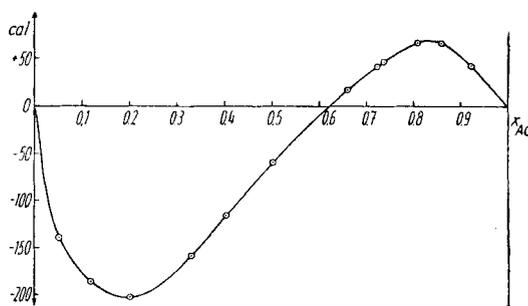
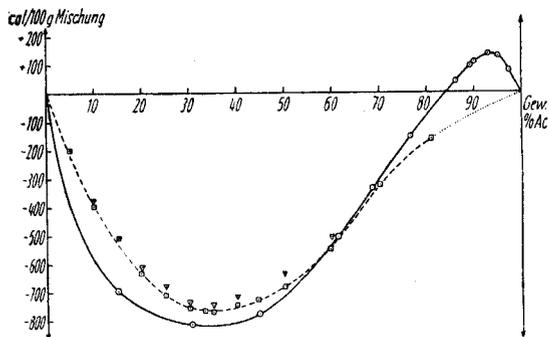


Abb. 3. Mittlere molare Mischungsenthalpien Aceton—Wasser bei 20,0°C

⁵⁾ SANDONNINI, GEROSA, *Atti Accad. Lincei* (6) **1**, 448 (1925); *Gazz. chim. Ital.* **55**, 921 (1925) Zitiert nach: H. STAUDE, *Physikalisch-chem. Taschenbuch*. Leipzig 1949, Bd. II, S. 1229.

⁶⁾ D'ANS-LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Berlin 1949, S. 1088.

nähernd trockenem Aceton, dem man tropfenweise Wasser zumischt, läßt sich jedoch die Umkehrung des Temperatureffekts leicht demonstrieren.



△ SANDONNINI und GEROSA (16—18°C), □ SANDONNINI und GEROSA (15°C), ○ eigene Werte (20,0°C)

Abb. 4. Mittlere Mischungsenthalpien pro 100 g Mischung Aceton—Wasser

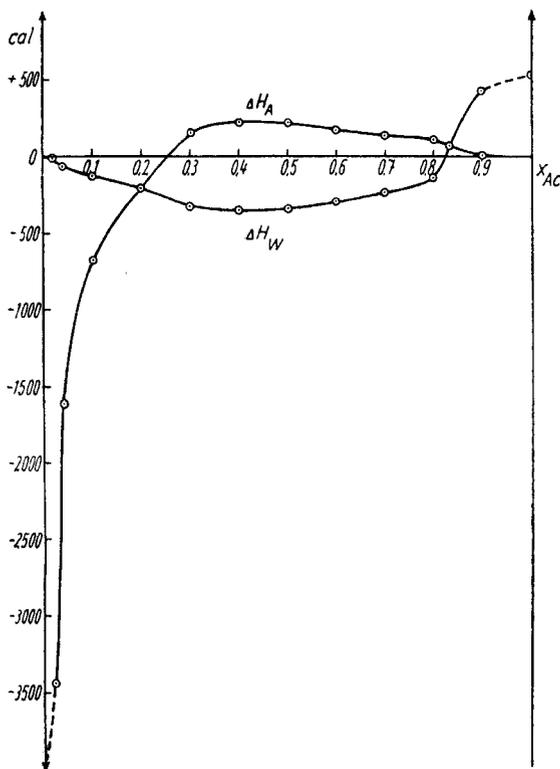


Abb. 5. Partielle molare Mischungsenthalpien Aceton—Wasser bei 20,0°C

Wegen des komplizierteren Verlaufs der Mischungsenthalpien im System Aceton—Wasser konnten hier die partiellen Mischungsenthalpien nur graphisch mit dem Derivimeter ermittelt werden (Tabelle 5, Abb. 5). Einen glatteren Kurvenverlauf als die partiellen Mischungsenthalpien ergeben die auf das Mol reine Komponente bezogenen integralen Mischungsenthalpien $\Delta H_{m(A)}$ und $\Delta H_{m(W)}$ (Tabelle 4, Abb. 6). Die Extrapolation auf die Grenzeffekte allerdings bleibt in beiden Darstellungsformen und insbesondere für das Aceton unsicher.

c) Die Mischungsenthalpien im System Benzol—Wasser

Für die Sättigung von Benzol mit Wasser gibt MIYAKE⁷⁾ an, daß bei 23°C pro Mol Wasser 8,016 kcal verbraucht werden. Vollständigkeithalber wurde diese Sätti-

⁷⁾ MIYAKE, Bull. Coll. Eng. Kyushu 5, 270 (1930). Zitiert nach: LANDOLT-BÖRNST. Tab. Eg IIIc, S. 2819.

Tabelle 5

Partielle molare Mischungsenthalpien Aceton—Wasser bei 20,0° C

Nr.	x_A	ΔH_A	ΔH_W	Nr.	x_A	ΔH_A	ΔH_W
1	0,00	-4000	0	8	0,50	+221	-343
2	0,02	-3440	-7,5	9	0,60	+177	-290
3	0,04	-1610	-60	10	0,70	+143	-224
4	0,10	-665	-123	11	0,80	+115	-132
5	0,197	-203	-203	12	0,832	+70	+70
6	0,30	+161	-319	13	0,90	+10,5	+430
7	0,40	+227	-349	14	1,00	0	+536

gungswärme in die entsprechende mittlere molare Mischungsenthalpie umgerechnet, wozu der wahrscheinlichste Wert der Wasserlöslichkeit in Benzol bei 23° C einer graphischen Auftragung der vielen diesbezüglichen Angaben in den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen entnommen wurde. Es ergaben sich 20,8 cal pro Mol Mischung beim Molenbruch $x_W=0,0026$.

2. Mischbarkeit

Die Konodalkurve im ternären System Aceton—Benzol—Wasser wurde bei 20,0° C nach einem Verfahren bestimmt, das u. a. E. R. WASHBURN⁸⁾ beschreibt und das auf den Titrationen binärer Gemische mit der dritten Komponente bis zur Trübung beruht (Tabelle 6, Abb. 7). Für die Ge-

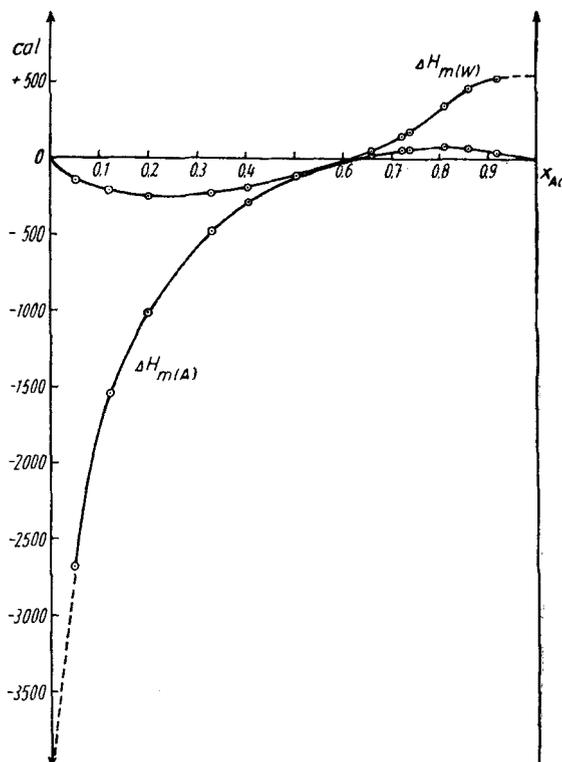


Abb. 6. Integrale Mischungsenthalpien pro Mol reine Komponente Aceton—Wasser bei 20,0° C

⁸⁾ E. R. WASHBURN, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3241 (1931).

Tabelle 6

Die Mischungslücke im ternären System Aceton—Benzol—Wasser bei 20° C

Nr.	x_A	x_B	x_W	n_D^{25}	Nr.	x_A	x_B	x_W	n_D^{25}
1	0,000	0,00042	0,99958	1,3325	8	0,561	0,302	0,137	1,4101
2	0,197	0,0064	0,797	1,3607	9	0,509	0,417	0,074	1,4243
3	0,202	0,0066	0,791	1,3611	10	0,415	0,546	0,0387	1,4419
4	0,365	0,0445	0,591	1,3743	11	0,393	0,575	0,0319	1,4459
5	0,514	0,119	0,367	1,3861	12	0,373	0,598	0,0287	1,4485
6	0,558	0,166	0,276	1,3922	13	0,310	0,671	0,0189	1,4580
7	0,576	0,233	0,191	1,4011	14	0,000	0,9977	0,0023	1,4965

naugigkeit dieser Titrations ist wichtig, daß man immer mit der Komponente titriert, die den größten Anteil der entstehenden größeren Phase bildet, da sich nur dann die hinzugegebenen Tropfen sofort auflösen und eine eventuelle Trübung vorwiegend mit den anderen Komponenten aus der Lösung heraus entsteht. Anschließend wurden die Konoden

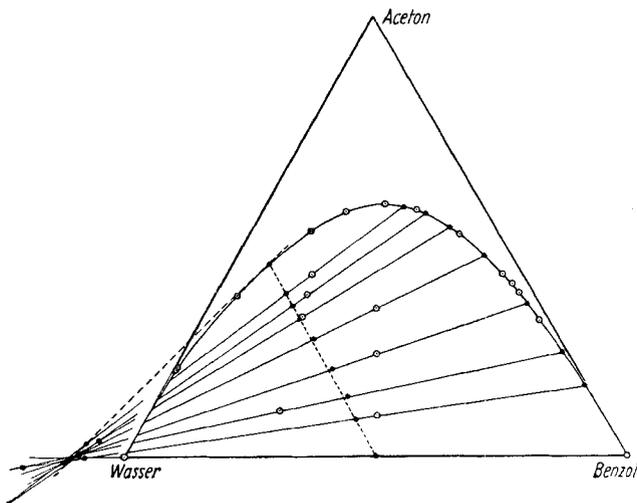


Abb. 7. Löslichkeitsdiagramm des Systems Aceton—Benzol—Wasser bei 20° C

bestimmt, wozu die Brechungsindizes der an der Konodalkurve gelegenen Mischungen gegen einen der drei Molenbrüche aufzutragen sind. Mit Hilfe der erhaltenen Kurve läßt sich die Zusammensetzung einer der beiden aus bestimmten Stoffgemischen des Zweiphasengebiets entstandenen Phasen feststellen, womit man zwei Punkte auf einer Konode und damit deren Lage ermittelt hat. Zur Messung der Brechungszahlen wurden die gerade ganz schwach getrübbten Mischungen durch Erwärmen

auf 25,0° C homogenisiert. Die im Zeiß-Refraktometer mit heizbaren Doppelprismen erhaltenen Brechungsindizes sind in Abb. 8 gegen den Molenbruch x_A und auch gegen x_B aufgetragen, wobei sich zeigt, daß die Auftragung gegen die beiderseits lösliche Komponente Aceton entsprechend dem Verfahren von WASHBURN für eine Interpolation weniger günstig ist, als die Auftragung gegen Benzol. Zur Ermittlung der Konoden wurden bei 20° C in durch Schliffstopfen verschließbaren Röhrchen von 20 ccm Inhalt Proben angesetzt und diese zur klaren Trennung der kräftig durchgeschüttelten Phasen zentrifugiert. Die Brechungsahl der jeweils obenauf befindlichen Phase kam bei 25,0° C zur Messung (Tabelle 7).

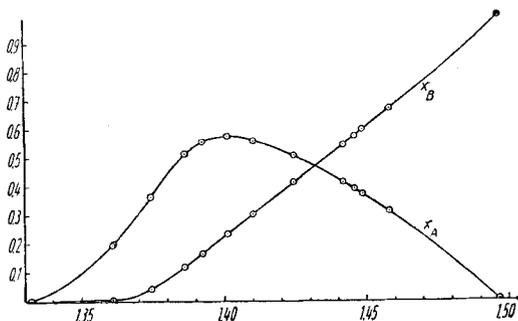


Abb. 8. Brechungsahlen n_D^{25} der ternären Mischungen Aceton—Benzol—Wasser an der Konodalkurve, aufgetragen gegen x_A und x_B

Tabelle 7

Konoden der Mischungslücke des ternären Systems Aceton—Benzol—Wasser bei 20° C

Nr.	Angesetzte Gemische			Spez. leichtere Phase	Aus Abb. 8 interpoliert
	x_A	x_B	x_W	n_D^{25}	x_B
1	0,412	0,170	0,418	1,4066	0,275
2	0,369	0,182	0,449	1,4129	0,324
3	0,318	0,197	0,485	1,4215	0,390
4	0,337	0,334	0,329	1,4347	0,490
5	0,234	0,386	0,380	1,4525	0,629
6	0,104	0,259	0,637	1,4688	0,753
7	0,092	0,457	0,451	1,4784	0,832

Die Mischungslücke im ternären System Aceton—Benzol—Wasser umfaßt insgesamt etwa $\frac{3}{4}$ (genauer 73,5%) des ganzen molaren Konzentrationsgebietes. Die Konoden der Mischungslücke sind stark zur Seite des Wassers hin geneigt, was bedeutet, daß Aceton in größerem Teile von Benzol als von Wasser aufgenommen wird. Die geradlinige Verlängerung der Konoden über das Dreieckskoordinatensystem hinaus

(siehe Abb. 7) läßt vermuten, daß alle Konoden Stücke eines Strahlenbündels sind. Die Konoden schneiden sich nämlich auf kleinem Raume, und die völlig unregelmäßige Lage der Schnittpunkte benachbarter

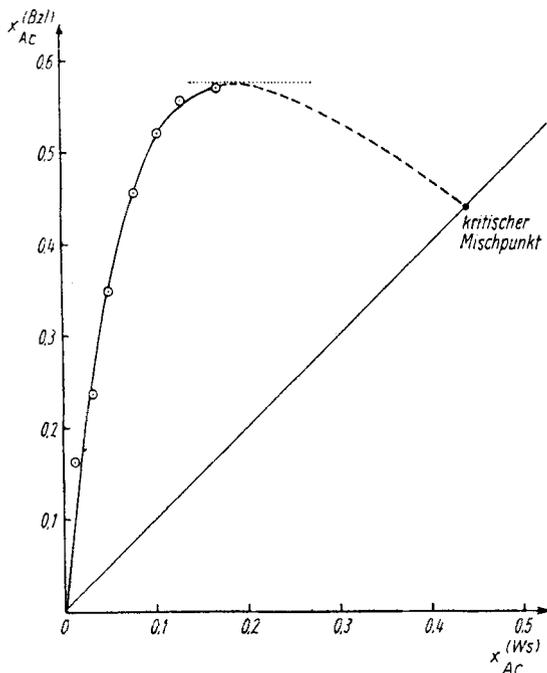


Abb. 9. Verteilungskurve von Aceton zwischen Benzol und Wasser bei 20° C

zwischen Benzol und Wasser, die von der 45°-Geraden nach der Seite der benzolischen Phase stark abweicht entsprechend der höheren Löslichkeit des Acetons in Benzol als in Wasser. Für verdünnte Lösungen ist der Verteilungskoeffizient konstant⁹⁾ 10). Folglich befindet sich Aceton jedenfalls in Bereichen kleiner Konzentrationen in Wasser und in Benzol im gleichen molekularen Zustand.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie Rostock, Herrn Dr. U. VON WEBER, und dem Oberassistenten am gleichen Institut, Herrn Dr. H. PETERS, bin ich für ihre freundliche Hilfe und fördernde Diskussion zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ W. HERZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1142 (1905).

¹⁰⁾ J. C. PHILIP, J. chem. Soc. [London] **107**, 380 (1917).

Rostock, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1954.

Konoden deutet auf nur zufällige Meß- und Zeichenfehler hin. Ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Konoden müßte einerseits auf der Verlängerung der Wasser — Benzol — Seitenkante der Dreieckskoordinaten liegen, andererseits müßte durch ihn auch die Tangente gehen, die die Konodalkurve am sog. kritischen Mischungspunkt berührt. Dieser ergibt sich als Schnittpunkt der Geraden durch die Mittelpunkte der ausgemessenen Konoden mit der Konodalkurve (siehe Abb. 7).

Abb. 9 zeigt die Verteilungskurve des Acetons