

# Die Mischungsenthalpien der Systeme Brombenzol–Cumol, Cyclohexanol–Cyclohexanon und n-Nonan–n-Hexanol, gemessen im isothermen Diphenyloxid-Kalorimeter

VON S. NEUMANN und U. VON WEBER

Mit 4 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Ein bei 26,9 °C arbeitendes isothermes Diphenyloxidkalorimeter für Mischungswärmen mit 60 cal Kapazität wird beschrieben. Die Kalorimeterkonstante wurde zu 1 intern. cal =  $0,051714 \pm 0,000057$  g Hg gefunden.

Gemessen wurden die Mischungswärmen der Systeme Brombenzol–Cumol, Cyclohexanon–Cyclohexanol und n-Nonan–n-Hexanol. In den beiden erstgenannten Systemen sind die Mischungsenthalpien positiv und symmetrisch in den Molenbrüchen mit den Maximalwerten 20,0 und 383,5 cal/mol, im letztgenannten System ebenfalls positiv, aber unsymmetrisch mit dem Maximum 157,6 cal/mol beim Molenbruch 0,63 des n-Nonans.

In dem nach dem Prinzip des Eiskalorimeters von Bunsen wirkenden Kalorimeter mit Diphenyloxid als Schmelzsubstanz wurden die Mischungswärmen der im Titel genannten Systeme gemessen. Das isotherme Diphenyloxid-Kalorimeter ist wegen der günstigen Temperatur (26,9 °C) in der Nähe der Standardtemperatur 25 °C seit 1929 mehrfach benutzt worden<sup>1-7</sup>). Wir haben es speziell zur Messung von Mischungswärmen mit der Kapazität 60 cal ausgebildet. Dabei konnten wir uns auf die Erfahrungen stützen, die der eine von uns und J. SCHAFFENGER schon früher an einem isothermen Naphthalin-Kalorimeter gesammelt hatten<sup>8</sup>).

Abb. 1 zeigt die Apparatur. Im Reaktionsschacht (1) wird eine Komponente vorgelegt, die andere befindet sich in der Mischpipette (2) und kann durch trockene Luft mit Hilfe der Rekordspritze (14) in beliebig kleinen Schritten zugemischt werden. Um den Reaktionsschacht schließt sich der Behälter (3), der die Schmelzsubstanz Diphenyloxid und Quecksilber enthält, mit einer Austrittsstelle (4) am unteren Ende. Um die Schmelzsubstanz schließt sich ein

<sup>1</sup>) H. SACHSE, Z. Phys. Chem. (A) **143**, 94 (1929).

<sup>2</sup>) O. KLEMM, Z. anorg. Chem. **207**, 187 (1932).

<sup>3</sup>) T. HOLMBERG, Soc. Scient. Tenn. Comm. Phys. Math. IX, 17 (1938).

<sup>4</sup>) P. A. GIGUÉRE, Can. J. Chem. **33**, 657 (1955).

<sup>5</sup>) R. S. JESSUP, J. Res. nat. Bur. Stand. **55**, 317 (1955).

<sup>6</sup>) K. J. IVIN u. F. S. DAINTON, Trans. Far. Soc. **53**, 9, 1269 (1957).

<sup>7</sup>) A. KAPUSTINSKI, Roczniki Chemii **32**, 117 (1958).

<sup>8</sup>) J. SCHAFFENGER, Diplomarbeit Rostock (1956).

Vakuummantel (5). An der Austrittsstelle (4) ist eine Kapillare angesetzt, die in dem Quecksilbersaugkopf (6) endet.

Der Reaktionsschacht setzt sich nach oben außerhalb des Vakuummantels in einem KPG-Rohr (8) von 27 mm  $\varnothing$  fort, in das ein Aluminiumzylinder (7) eingepaßt ist. Der Aluminiumzylinder enthält eine Bohrung für die Gaszuleitung zur Mischpipette. Gegen den Reaktionsschacht ist er an der unteren Seite durch eine Kunststoffplatte (9) abgedeckt.

Das Kalorimeter ruht in einem 6-l-Becherglas (10), dessen Inhalt Wasser mit Hilfe des Motors (11) gerührt wird. Dieser innere Thermostat ist in einem 25 l fassenden äußeren Thermostat (12) eingesetzt, der mit Piatherm (13) isoliert ist. Der äußere Thermostat wird durch einen Thermostat nach WOBSEY mit zirkulierendem Wasser versorgt. Durch die Kaskadenschaltung wird im inneren Thermostat eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,001^\circ\text{C}$  erreicht und über viele Stunden aufrechterhalten.

Das vom VEB Ätherische Öle Miltitz gelieferte Diphenyloxid wurde durch teilweise Kristallisation vorgereinigt, in einer Kolonne mit 20 Trennstufen im Vakuum rektifiziert und dem Zonenschmelzverfahren unterworfen. Nach 8 Durchgängen war der Schmelzpunkt konstant und keine Änderung der Temperatur während des Schmelzens mehr erkennbar. Nach Trocknen mit Natrium und einer Vakuumdestillation war der Schmelzpunkt  $26,94^\circ\text{C}$ . Das so gereinigte Diphenyloxid wurde in den Behälter (3) eingebracht und durch wiederholtes Schmelzen und Auskristallieren entgast. Mit einer Hilfsapparatur wurde das restliche Volumen des Behälters (3) mit Quecksilber gefüllt.

Mit Hilfe von Trockeneis-Äther wurde um den Reaktionsschacht ein Mantel von festem Diphenyloxid gebildet und das kryostatische Verhalten geprüft. Bei 5 verschiedenen Mantelstärken wurde keine Verschiedenheit des Ganges, d. h. des Quecksilberausflusses am Saugkopf, beobachtet.

Zur Prüfung des Ganges wurde das Quecksilbergemäß, in welches der Quecksilbersaugkopf (6) eintaucht, in Abständen von 5 Minuten ausgewechselt und die Auswaage von Quecksilber auf einer auf Gleicharmigkeit geprüften Waage mit geeichten Gewichten gemessen. Die Kalorimeterkonstante, d. h. die pro internationale Kalorie austretende Quecksilbermenge, wurde durch Zufuhr von elektrischer Energie in 12 Eichmessungen

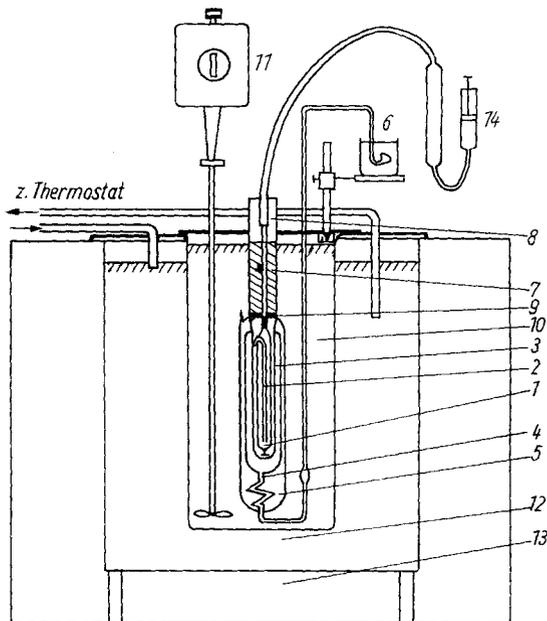


Abb. 1. Das Diphenyloxidkalorimeter

ermittelt. Die elektrische Energie — jeweils etwa 18,5 cal — wurde durch einen Cr—Ni-Widerstandsdraht von 23,307 Ohm dem mit n-Octan beschickten Reaktionsschacht in jeweils 30 Minuten zugeführt und nach dem von JÄGER und STEINWEHR<sup>9)</sup> beschriebenen Verfahren gemessen. Die notwendigen Geräte: Kompensator nach DIESELHORST, Widerstandsnormale und Normalelement waren im Deutschen Amt für Meßwesen geeicht worden, die Stoppuhr wurde wiederholt mit den Potsdamer Zeitsignalen verglichen.

Als Mittelwert der 12 Eichmessungen ergab sich die Kalorimeterkonstante:

$$1 \text{ cal} = 51,714 \text{ mg Hg.}$$

Der mittlere Fehler der Einzelmessung ergab sich zu  $\pm 0,053$  mg Hg, der maximale Fehler wurde aus den Unsicherheiten der einzelnen Meßgrößen abgeschätzt und zu  $\pm 0,057$  mg Hg erhalten.

Die ermittelte Kalorimeterkonstante ist um etwa 2% kleiner, als die nahe beieinanderliegenden Werte der Arbeiten (4–6). Es ist eine bekannte Erfahrung der isothermen Kalorimetrie, daß die Kalorimeterkonstanten der einzelnen Apparate aus noch nicht geklärten Gründen stärker voneinander abweichen, als aus der Meßgenauigkeit erwartet werden sollte.

Unsere Vorrichtung gestattet das Vermischen im Bedarfsfall großer Wärmeeffekte auf einen längeren Zeitraum zu verteilen, während der Aluminiumzylinder, der sich im guten Wärmekontakt mit dem inneren Thermostaten befindet, den Wärmeübergang nach oben verhindert und die beim Vermischen zugeführten kleinen Luftmengen auf die kryostatische Temperatur vorwärmt.

Als Beispiel für den Temperaturgang in der Vorperiode, für die Wärmeeffekte beim Vermischen (Hauptperiode) und den Temperaturgang in der Nachperiode sei das Protokoll eines Versuches mit Cyclohexanol—Cyclohexanon wiedergegeben. Das Cyclohexanon — 3,6025 g — wurde aus der Wägebepipette vorgelegt, die Masse des Cyclohexanols — 5,8576 g — wurde durch Wägen der Mischpipette vor und nach dem Versuch bestimmt.

Vorperiode		Hauptperiode		Nachperiode	
Zeit [min]	Hg—Ms [mg]	Zeit [min]	Hg—Ms [mg]	Zeit [min]	Hg—Ms [mg]
5	— 0,6	30	Misch.-Beginn	65	— 0,6
10	— 0,7	40	Misch.-Ende	70	— 0,6
15	— 0,7	45	— 1745,9	75	— 0,7
20	— 0,6	50	— 50,2	80	— 0,6
25	— 0,7	55	— 7,3	85	— 0,6
30	— 0,7	60	— 1,7	90	— 0,7

Die im inneren Thermostaten mit dem BECKMANN-Thermometer gemessene Temperatur war während der 90 Minuten Versuchsdauer auf 1/1000 Grad konstant.

<sup>9)</sup> v. STEINWEHR u. JÄGER, Ann. Phys. **64**, 305 (1921).

Berechnung der Quecksilbermenge M:

Gesamtauswaage	- 1805,1 mg
Gang in 30 Minuten	- 3,9 mg
Durch Rühren verursachte Wärmemenge $\sim +$	1,6 mg
	M = - 1802,8 mg Hg.

Molenbruch des Cyclohexanons  $x_1 = 0,3856$

Summe der Molzahlen  $n_1 + n_2 = 0,095192$

$$\Delta H = \frac{1802,8}{51,714 \cdot 0,095192} = 366,21 \text{ cal/Mol Mischung.}$$

Als Molmassen wurden eingesetzt Cyclohexanon: 98,146

Cyclohexanol: 100,152,

die berechnet wurden nach „International Atomic Weights“<sup>10)</sup>.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2, 3 und 4 dargestellt, im unteren Teil der Abbildungen die molaren Mischungsenthalpien  $\Delta H$  und im oberen Teil die

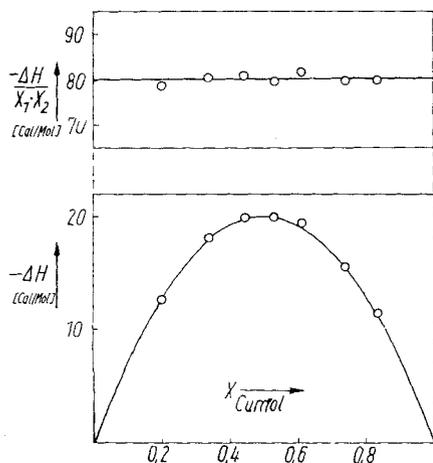


Abb. 2. Die Mischungsenthalpie des Systems Brombenzol—Cumol

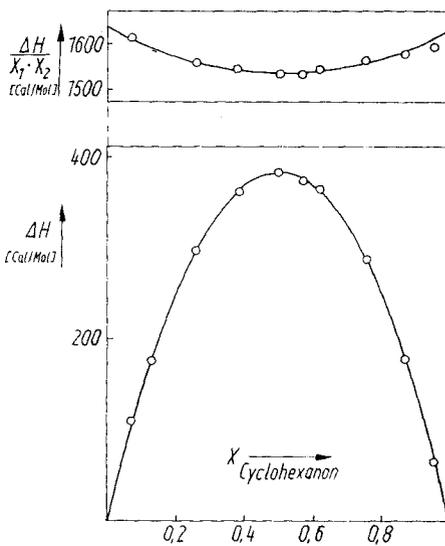


Abb. 3. Die Mischungsenthalpie des Systems Cyclohexanon—Cyclohexanol

Funktionen  $\Delta H/x_1x_2$ . Die ausgezogenen Kurven entsprechen den nachfolgend gegebenen Interpolationsformeln.

Die kleine negative Mischungsenthalpie des Systems Brombenzol—Cumol ist symmetrisch in den Molenbrüchen und folgt der Gleichung

$$\Delta H = -x_1x_2 \cdot 80,04. \quad (1)$$

<sup>10)</sup> J. Chem. Educ. 38, 625 (1961).

Die Mischungsenthalpie des Systems Cyclohexanon—Cyclohexanol ist stark positiv und ebenfalls symmetrisch in den Molenbrüchen, aber, wie die Funktion  $\Delta H/x_1x_2$  zeigt, nicht durch einen rein parabolischen Therm darstellbar, sondern durch

$$\Delta H = x_1 x_2 [1534 + (1 - 2 x_1)^2 \cdot 100]. \quad (2)$$

Das System n-Nonan—n-Hexanol zeigt Unsymmetrie; es läßt sich durch die Formel

$$\Delta H = x_1 x_2 [b + (1 - 2 x_1) c + (1 - 2 x_1)^2 d + \dots], \quad (3)$$

die der Reihenentwicklung von REDLICH und KISTER entspricht, nur im Gebiet der Molenbrüche  $0 \leq x_1 \leq 0,80$  darstellen:

$$\Delta H = x_1 x_2 [573 - (1 - 2 x_1) 378 + (1 - 2 x_1)^2 196]. \quad (4)$$

Dieses System bedarf noch einer Untersuchung bei kleinen Molenbrüchen des n-Hexanols. Aus unseren Messungen, die bis zum Molenbruch  $x_{n\text{-Nonan}} = 0,9530$  reichen, ergibt sich für den Grenzwert von  $\Delta H/x_1x_2$  und damit auch

für den Grenzwert der partiellen Mischungsenthalpie des n-Hexanols bei verschwindendem Molenbruch von n-Hexanol angenähert +1350 cal/Mol.

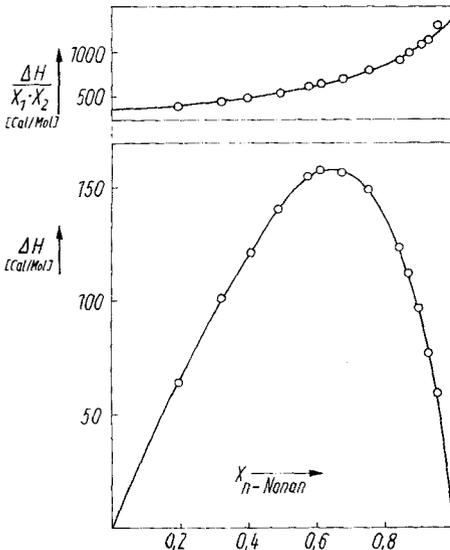


Abb. 4. Die Mischungsenthalpie des Systems n-Nonan—n-Hexanol

Im übrigen können aus den numerischen Gleichungen 1, 2 und 4 die partiellen Mischungsenthalpien nach den bekannten Formeln

$$\begin{aligned} H_1 &= \Delta H - x_2 \frac{\partial \Delta H}{\partial x_2}; \\ H_2 &= \Delta H + x_1 \frac{\partial \Delta H}{\partial x_2} \end{aligned} \quad (5)$$

berechnet werden.

Die kleine Mischungswärme bei Brombenzol—Cumol entspricht dem nahezu idealen Verhalten des Systems.

Die sehr große positive Mischungsenthalpie bei Cyclohexanon—Cyclohexanol dürfte in der Entassoziaton von Cyclohexanol begründet sein. Bei 26,9 °C befindet sich Cyclohexanol dicht über seinem Schmelzpunkt (25,32 °C). Die geringe Schmelzwärme — —427 cal — und die hohe Viskosität oberhalb des Schmelzpunktes deuten auf eine subkristalline Struktur der Flüssigkeit, was zu der starken Energieaufnahme beim Vermischen Anlaß gibt.

Die Unsymmetrie in der Mischungsenthalpie von n-Nonan–n-Hexanol ist bei Mischungen aliphatischer Alkohole mit Kohlenwasserstoffen häufig gefunden worden.

Eine genauere Diskussion der Mischungsenthalpien soll erst im Zusammenhang mit der Untersuchung der anderen thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme gegeben werden.

Der eine von uns (S. NEUMANN) möchte an dieser Stelle Herrn Dr H. PETERS in Berlin-Adlershof für wertvolle Hinweise danken.

Rostock, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1962.