

Dichte und Ausdehnungskoeffizient einiger flüssiger Alkane* **

Von

G. H. Findenegg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1970)

Die Dichte von flüssigem n-Hexan, cyclo-Hexan, n-Dodekan, n-Tetradekan, n-Hexadekan und n-Oktodekan wurde über einen größeren Temperaturbereich mit einer Genauigkeit von 0,01% bis 0,02% gemessen.

Density and Thermal Expansion of Some Liquid Alkanes

The density of the liquids, n-hexane, cyclo-hexane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane, and n-octodecane, has been measured over a wide temperature range with an accuracy of 0.01—0.02%.

Für die Berechnung der Molwärme bei konstantem Volumen werden neben der Molwärme bei konstantem Druck und der Kompressibilität auch genaue Daten für den Ausdehnungskoeffizienten gebraucht. Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten¹ war es von Interesse, die Ausdehnungskoeffizienten von reinem n-Hexan und Cyclohexan über einen größeren Temperaturbereich mit großer Genauigkeit zu messen. Zu diesem Zweck wurde die Dichte von n-Hexan von -20 bis $+60^{\circ}\text{C}$ und die Dichte von Cyclohexan vom Schmelzpunkt bis $+60^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Im Rahmen einer anderen Untersuchung² wurde auch die Dichte der n-Alkane Dodekan, Tetradekan, Hexadekan und Oktadekan gemessen.

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Teilweise vorgetragen anlässlich der Vortragstagung über Mischungen von Nichtelektrolyten und zwischenmolekulare Kräfte, Rostock, September 1969.

¹ E. Wilhelm, R. Schano, G. Becker, G. H. Findenegg und F. Kohler, Trans. Faraday Soc. 65, 1443 (1969); E. Wilhelm, E. Rott und F. Kohler, Proc. First Internat. Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warschau 1969.

² G. H. Findenegg, Proc. First Internat. Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warschau 1969.

Bei Dodekan lag der Temperaturbereich zwischen 13 und 60° C, bei den restlichen Paraffinen lag er zwischen dem Schmelzpunkt und 60° C.

In der vorliegenden Arbeit wird die Meßmethode beschrieben und werden die Resultate der Dichtemessungen für die sechs untersuchten Kohlenwasserstoffe mitgeteilt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Substanzen waren:

n-Hexan: „Uvasol“ (Merck), fraktioniert destilliert in einer Kolonne mit 20 theoretischen Böden, über Na getrocknet; $n_D^{20} = 1,37502$.

Cyclohexan: „Uvasol“ (Merck) frakt. destilliert und zweimal umkristallisiert, über Na getrocknet; $n_D^{20} = 1,42640$; Schmelzpunkt $6,55 \pm 0,01^\circ \text{C}$.

n-Dodekan puriss. (Koch-Light) Reinheitsangabe $\geq 99\%$ (G. C.); $n_D^{20} = 1,42167$.

n-Tetradekan purum, olefinfrei (Koch-Light) Reinheitsangabe $\sim 99\%$ (G. C.), zweimal fraktioniert kristallisiert; $n_D^{20} = 1,42940$; Schmelzpunkt $5,55 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

n-Hexadekan puriss. (Koch-Light) Reinheitsangabe $\geq 99\%$ (G. C.); $n_D^{20} = 1,43458$; Schmelzpunkt $18,04 \pm 0,01^\circ \text{C}$.

n-Oktodekan: olefinfrei (Fluka) Reinheitsangabe 99% (G. C.); $n_D = 1,43466$ (30° C); Schmelzpunkt $28,07 \pm 0,01^\circ \text{C}$.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen des Dampfes gasfrei gemacht und unter ihrem eigenen Dampfdruck in ein Pyknometer eindestilliert bzw. eingefüllt. Die verwendeten Pyknometer waren aus Pyrex-Glas angefertigt, mit einer einzigen Kapillare von 1 mm Durchmesser. Der Flüssigkeitsmeniskus wurde bei jeder Meßtemperatur zwischen zwei fixen Marken an der Kapillare eingestellt und zur genauen Vermessung photographiert. Auf diese Weise ließ sich das Flüssigkeitsvolumen (10 bis 20 ml) auf $\pm 0,00005$ ml genau festlegen. Das Volumen des Pyknometers wurde zwischen 0° und 60° in Abständen von 10° C bestimmt, um die Ausdehnung des Glases in Rechnung zu stellen. Dies ist erforderlich, da sonst der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit um 2% oder mehr zu gering erhalten wird. Die Eichung erfolgt mit mehrfach destilliertem Wasser, dessen Dichte der Tabelle von *Tilton* und *Taylor*³ entnommen wurde (oberhalb 40° C wurde eine von *Wood* und *Gray*⁴ angegebene Korrektur angebracht).

Zur Thermostatierung wird unterhalb von 10° C eine doppelwandige Meßzelle, deren Mantel an einen Ultrakryostaten (Meßgeräte-Werk Lauda) angeschlossen ist, bei höheren Temperaturen ein Wasserthermostat verwendet. Die Temperaturschwankungen sind oberhalb 10° C kleiner als $\pm 0,002^\circ \text{C}$, bei tiefen Temperaturen höchstens $\pm 0,005^\circ \text{C}$. Die Temperaturmessung erfolgt oberhalb 10° C mittels Hg-Thermometern mit 1/100-Grad-Teilung, bei tieferen Temperaturen mit einem NTC-Widerstandsthermometer. Die Temperaturskala wurde mit jener des Bundesamts für Eich- und

³ *L. W. Tilton* und *J. K. Taylor*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **18**, 205 (1937).

⁴ *S. E. Wood* und *J. A. Gray*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3733 (1952).

Vermessungswesen verglichen. Sämtliche Wägungen wurden mit Hilfe der Beziehung

$$p^0 = p + \lambda \{ p_{\text{liq}}/\rho_{\text{liq}} + p_{\text{glas}}/2,25 - p/8,4 \}$$

($p = p_{\text{liq}} + p_{\text{glas}}$ = Gewicht in Luft; λ , ρ_{liq} = Dichte der Luft bzw. der Flüssigkeit bei der Wägetemperatur.)

auf den luftleeren Raum reduziert. Dazu wurde für jede Wägung die Luftdichte aus der herrschenden Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit berechnet und zur Kontrolle der Auftriebskorrektur das Gewicht eines Standard-Glasgefäßes bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der reduzierten Gewichte ist innerhalb $\pm 0,0001$ g. Bei n-Hexan und Cyclohexan wurde eine Korrektur für die im Dampfraum des Pyknometers befindliche Substanzmenge vorgenommen. Im ungünstigsten Fall betrug diese etwas weniger als 0,04% der gesamten Substanzmenge, so daß die Unsicherheit, welche durch diese Korrektur entsteht, auch im ungünstigsten Fall weniger als 0,01% ausmacht.

Resultate

n-Hexan und Cyclohexan

Für beide Flüssigkeiten wurden jeweils 2 Meßserien in verschiedenen Pyknometern durchgeführt.

Die gefundenen Dichten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die experimentellen Werte von Serie 1 und Serie 2 wurden zusammen dem Polynom

$$\rho = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \quad (t \text{ in } ^\circ\text{C})$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Die Zahlenwerte a_0 , a_1 , a_2 , a_3 für die beiden Flüssigkeiten sind in Tab. 3 angegeben. Der Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = - (1/\rho) (\partial \rho / \partial t)_P$$

ist dementsprechend gegeben durch

$$\alpha = - (a_1 + 2 a_2 t + 3 a_3 t^2) / (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3).$$

Die Ausdehnungskoeffizienten von n-Hexan und Cyclohexan sind in Abb. 1 und 2 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dichte, Ausdehnungskoeffizient und dessen Temperaturabhängigkeit bei 25° C sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Der mögliche Absolutfehler in der Dichte der beiden Flüssigkeiten wird auf 0,01%, im Ausdehnungskoeffizienten auf weniger als 1% und in $d\alpha/dt$ auf höchstens 10% geschätzt.

Das volumetrische Verhalten von Cyclohexan wurde kürzlich von *Washington* und *Battino*⁵ mittels einer dilatometrischen Methode untersucht. Die hier mitgeteilten Werte des Ausdehnungskoeffizienten sind um

⁵ *E. L. Washington* und *R. Battino*, *J. Physic. Chem.* **72**, 4496 (1968).

0,3 bis 0,8% größer als die jener Autoren. Unsere Werte sind ferner um durchschnittlich 0,5% höher als jene von *Rotinjanz* und *Nagornow*⁶ (Abb. 2). In beiden Arbeiten wurde jedoch keine Korrektur für den Dampfraum vorgenommen. Eine Vernachlässigung dieser Korrektur bei den hier mitgeteilten Messungen würde ebenfalls um rund 0,5% niedrigere Ausdehnungskoeffizienten ergeben.

Tabelle 1. Die Dichte von n-Hexan und Cyclohexan

<i>n-Hexan</i>			
Serie 1		Serie 2	
<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)	<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)
— 20,82	0,69509	— 11,24	0,68694
— 20,65	0,69503	— 11,22	0,68693
— 20,61	0,69503	— 0,87	0,67791
— 11,24	0,68693	— 0,86	0,67791
— 0,87	0,67793	12,97	0,66569
— 0,86	0,67793	19,95	0,65944
12,97	0,66569	19,95	0,65946
13,01	0,66566	30,00	0,65036
19,95	0,65942	39,99	0,64099
30,01	0,65029	49,99	0,63154
40,00	0,64096	59,98	0,62186
49,99	0,63151		
59,93	0,62184		
59,94	0,62184		
60,00	0,62183		

<i>Cyclohexan</i>			
Serie 1		Serie 2	
<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)	<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)
6,63	0,79099	6,63	0,79101
13,01	0,78508	6,68	0,79093
19,96	0,77857	12,98	0,78515
29,99	0,76914	13,01	0,78513
40,02	0,75951	19,99	0,77858
49,98	0,74983	20,00	0,77857
60,04	0,73989	29,99	0,76917
		40,00	0,75951
		50,01	0,74990

Bei Hexan steht uns für einen Vergleich über einen größeren Temperaturbereich nur die in *Nozdrevs* Buch⁷ angegebene Dichtetabelle zur Verfügung. Die daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten ergeben

⁶ *L. Rotinjanz* und *N. Nagornow*, *Z. physik. Chem.* **169**, 20 (1934).

⁷ *V. F. Nozdrev*, „The Use of Ultrasonics in Molecular Physics“, Pergamon Press, 1965, p. 337.

eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, weisen jedoch starke Schwankungen auf (Abb. 1).

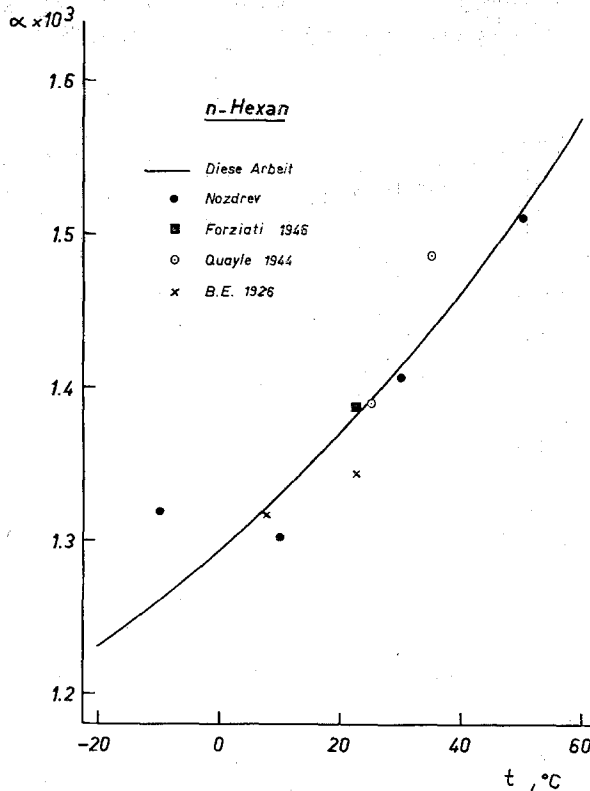


Abb. 1. Der Ausdehnungskoeffizient von n-Hexan. Vergleich der eigenen Resultate mit jenen von Nozdrev⁷ und Timmermans⁸

Längerkettige Alkane

Die untersuchten Proben von Dodekan, Tetradekan, Hexadekan und Oktadekan waren von geringerer Reinheit als die der Hexane. Bei Tetradekan war der Schmelzpunkt der untersuchten Probe um $0,30 \pm 0,05^\circ \text{C}$ tiefer als der in der Literatur für das reine Produkt angegebene Wert, entsprechend einer Konzentration von etwa 2 Molprozent von in der festen Phase unlöslicher Verunreinigung. Der gefundene Brechungsindex ist um 0,00048 höher als der für das reine Produkt angegebene Wert. Bei Hexadekan war der Schmelzpunkt der

⁸ J. Timmermans, „Physico-Chemical Constants of Pure Organic Liquids“, Elsevier 1950 und 1965.

untersuchten Probe um $0,11 \pm 0,01^\circ \text{C}$ tiefer (entspricht 0,7 Molprozent Verunreinigung) und der Brechungsindex um 0,00005 höher als bei der reinen Substanz. Der Schmelzpunkt von Oktadekan war um etwa $0,12^\circ \text{C}$ tiefer als der für die reine Substanz angegebene Wert, ent-

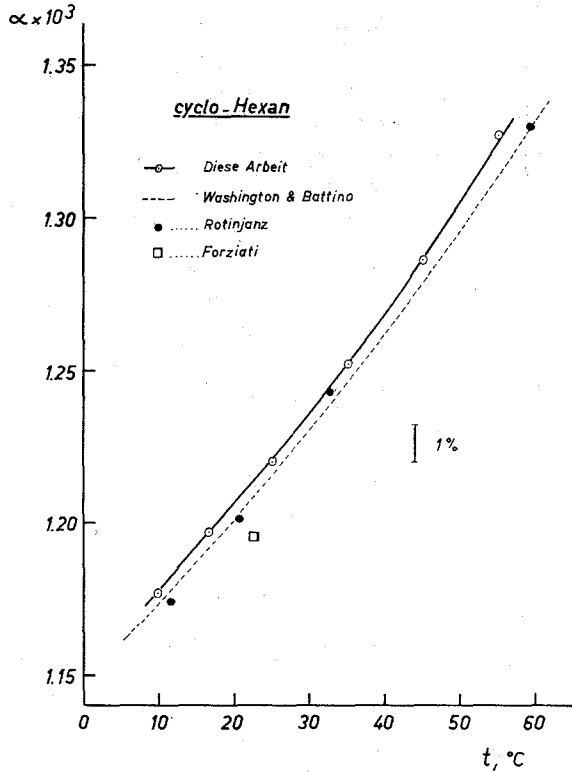


Abb. 2. Der Ausdehnungskoeffizient von Cyclohexan. Vergleich der eigenen Resultate mit jenen von *Washington und Battino*⁵, *Rotinjanz*⁶ und *Forziati* (siehe Lit.⁸)

sprechend etwa 1 Molprozent an Verunreinigung. Als Literaturdaten für die reinen Stoffe wurden die Werte von *Rossini et al.* herangezogen (zitiert bei *Timmermans*⁸). Die gemessenen Dichten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie wurden der Funktion

$$\rho = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 \quad (t \text{ in } ^\circ \text{C})$$

angepaßt. Die Zahlenwerte der Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 sind in Tab. 3 aufgenommen. Die nach der obigen Beziehung für 25°C berechneten Werte der Dichte, des Ausdehnungskoeffizienten und der Größe $d \alpha/d t$

sind der Tab. 4 zu entnehmen. Der mögliche Absolutfehler in der Dichte wird auf etwa 0,02%, in den Ausdehnungskoeffizienten auf höchstens 2% geschätzt.

Tabelle 2. Dichte der n-Alkane C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈

n-Dodekan		n-Tetradekan	
<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)	<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)
13,00	0,75389	5,59	0,77375
19,97	0,74883	6,85	0,77284
29,98	0,74161	8,64	0,77159
40,00	0,73422	13,01	0,76849
49,99	0,72700	15,43	0,76677
60,04	0,71954	19,97	0,76357
		39,99	0,74949
		50,01	0,74240

n-Hexadekan		n-Oktadekan	
<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)	<i>t</i> (°C)	ρ (gcm ⁻³)
19,97	0,77359	28,19	0,77643
30,00	0,76666	29,97	0,77525
40,00	0,75969	29,99	0,77525
50,00	0,75283	39,98	0,76844
60,04	0,74582	49,95	0,76164
19,97	0,77355	59,99	0,75484
39,99	0,75972		

Tabelle 3. Koeffizienten der Dichte-Gleichungen

	a_0	$10^3 \cdot a_1$	$10^6 \cdot a_2$	$10^9 \cdot a_3$
n-Hexan	0,677157	— 0,87530	— 0,5742	— 3,55
Cyclohexan	0,797089	— 0,91507	— 0,5075	— 1,87
Dodekan	0,763241	— 0,71724	— 0,1737	—
Tetradekan	0,777697	— 0,70811	+ 0,0514	—
Hexadekan	0,787367	— 0,69008	— 0,0274	—
Oktadekan	0,795667	— 0,68242	+ 0,0306	—

Tabelle 4. Dichte, Ausdehnungskoeffizient α , und $d\alpha/dt$ bei 25° C

Substanz	ρ (gcm ⁻³)	$\alpha \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$(d\alpha/dt) \cdot 10^6$ (K ⁻²)
n-Hexan	0,65486	1,391	4,50
Cyclohexan	0,77387	1,220	3,16
Dodekan	0,74520	0,974	1,4
Tetradekan	0,76003	0,928	0,7
Hexadekan	0,77010	0,898	0,9
Oktadekan	0,77522*	0,878*	0,7*

* Bei 30° C.

Für die Dichte von Tetradekan bei 25° C geben *Rossini et al.*⁸ einen um 0,1% niedrigeren Wert, für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 30° C einen um 0,6% höheren Wert an. Bei Hexadekan ist die von *Rossini et al.* für 25° C angegebene Dichte um 0,02% niedriger, der mittlere Ausdehnungskoeffizient um 1,4% höher als die in Tab. 4 angegebenen Werte. Bei Dodekan und Oktadekan standen keine Vergleichswerte zur Verfügung.

Die Anschaffung des Ultrakryostaten erfolgte aus Förderungsmitteln der Hochschuljubiläums-Stiftung der Stadt Wien. Es sei auch an dieser Stelle der Stiftung bestens gedankt.