

Dichte und Ausdehnungskoeffizienten einiger flüssiger Alkanole und Carbonsäuren

Von

G. H. Findenegg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1973)

Density and Thermal Expansivity of Some Liquid n-Alcanols and Carboxylic Acids

The density of the liquids, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol and decanoic acid (from their melting point to 60 °C), and of 1-hexadecanol, tetradecanoic acid, and hexadecanoic acid (from their m.p. to 100 °C) has been measured with an overall accuracy of 0.02%. The results for the alcohols are discussed in terms of the principle of corresponding states. The deviation of the reduced density from that of the rare gas liquids is compared with the predictions of a perturbation treatment which takes account of a nonspherical contribution to the intermolecular pair potential.

Im Rahmen einer Untersuchung des volumetrischen Verhaltens von Flüssigkeiten in der Nähe fester Oberflächen^{1, 2} wurde die Dichte einiger primärer aliphatischer Alkohole und Carbonsäuren über einen größeren Temperaturbereich genau gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in dieser Arbeit zusammengefaßt. In einer früheren Veröffentlichung³ sind die Dichten und Ausdehnungskoeffizienten einiger flüssiger Alkane mitgeteilt worden.

Experimenteller Teil

Verwendete Substanzen

Alle Substanzen waren von Fluka, puriss., mit einer angegebenen Reinheit (GC) von 99,5% (Tetradecansäure), > 99% (Hexadecansäure, Octanol, Decanol, Hexadecanol) bzw. 99% (Decansäure, Hexanol, Dodecanol). Hexanol wurde in einer Kolonne mit 20 theoret. Böden fraktioniert destilliert, Dodecanol und Decansäure wurden mehrmals fraktioniert kristallisiert und die Mittelfraktion bei 1 mmHg destilliert. Die übrigen

Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Kontrolle der Reinheit wurde der Schmelzpunkt und die Änderung der Temperatur während des langsamen Aufschmelzens in einer Apparatur für kryoskopische Messungen bestimmt. Die Schmelzpunkte (extrapoliert auf 100% geschmolzen) und die ungefähre Temperaturänderung während des Schmelzens (in Klammern) waren:

Hexanol	— 46,99 (< 0,03) °C	Hexadecanol	49,00 (< 0,1) °C
Octanol	— 14,83 (< 0,03) °C	Decansäure	31,45 (< 0,05) °C
Decanol	6,54 (< 0,03) °C	Tetradecansäure	54,10 (< 0,1) °C
Dodecanol	23,92 (< 0,05) °C	Hexadecansäure	61,8 (< 0,5) °C

Der Schmelzpunkt von Hexadecansäure ist um etwa 1 K tiefer als der höchste in der Literatur⁴ angegebene Wert, und auch der starke Temperaturanstieg während des Schmelzens spricht für eine beträchtliche Verunreinigung dieser Substanz. Bei den übrigen Substanzen stimmt der gefundene Schmelzpunkt mit den höchsten in der Literatur angegebenen Werten, soweit Vergleichswerte zur Verfügung standen⁴, innerhalb von 0,1 K überein.

Dichtemessungen

Die Dichte von Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol und Decansäure wurde mittels Pyknometern, jene von Hexadecanol, Tetradecansäure und Hexadecansäure mittels Dilatometern gemessen. Die verwendeten Pyknometer und Dilatometer aus Pyrex-Glas sind in Abb. 1 skizziert. Das Volumen der Meßgefäße wurde in Abhängigkeit von der Höhe h des Meniskus in der Kapillare (relativ zu den Marken) durch Eichung mit mehrfach destill., gasfreiem Wasser bestimmt, und zwar in Abständen von 10 K (zwischen 0 und 60 °C), um die Ausdehnung des Glases zu bestimmen. Die Dichte von Wasser wurde mittels der Gleichung von *Kell*⁵ berechnet. Das Volumen der Meßgefäße ($\approx 15 \text{ cm}^3$) ließ sich innerhalb der Meßgenauigkeit in der linearen Form $v = a + bh + ct$ darstellen, wobei die Abweichungen individueller Eichpunkte (h, t) von der Eichfunktion stets kleiner als $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ waren. Dies entspricht einer relativen Unsicherheit der Volumbestimmung kleiner $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Die Volumbestimmungen wurden in Flüssigkeitsthermostaten bzw. Kryostaten (Meßgeräte-Werk Lauda) durchgeführt, deren Temperaturschwankungen innerhalb der zur Gleichgewichtseinstellung erforderlichen Zeit (30 Min.) oberhalb 0 °C höchstens $\pm 0,003 \text{ K}$ und unter 0 °C höchstens $\pm 0,02 \text{ K}$ betragen. Bei den pyknometrischen Messungen erfolgte die Temperaturbestimmung mittels Hg-Thermometer mit 1/100°-Teilung, bei den dilatometrischen Messungen mittels eines Quarz-Thermometers (Hewlett-Packard 2801 A). Die Temperaturskala wurde mit der IPTS 1968 vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen (Wien) verglichen und ist innerhalb von 0,01 K verlässlich. Bei sämtlichen Wägungen wurde die Einstellung des Gleichgewichts-Wasserfilms am Meßgefäß abgewartet. Die Gewichte wurden auf den luftleeren Raum reduziert³. Bei den Substanzen, welche bei der Wägetemperatur flüssig sind, war das reduzierte Gewicht stets innerhalb $\pm 0,1 \text{ mg}$ reproduzierbar, was einer relativen Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-5}$, bez. auf die Flüssigkeitsmasse, entspricht. Bei den Substanzen, welche oberhalb der Raumtemp. erstarren, wurde stets eine anfängliche Gewichtszunahme (bis 3 mg) beobachtet, welche vermutlich durch das Eindringen von Luft in die Hohlräume hervorgerufen wird, welche beim Er-

starrten der Substanz entstehen. Es wurde angenommen, daß nach dem Erreichen eines konstanten reduzierten Gewichtes eine Sättigung mit Luft eingetreten ist. Das Gewicht der eingedrungenen Luft ist dann $\rho_0 \Delta v_l$ (ρ_0 = Dichte der Luft im Wägeraum, Δv_l = Volumsänderung der Substanz beim Gefrieren), was einem Bruchteil von etwa $1 \cdot 10^{-4}$, bezogen auf die Flüssigkeitsmasse entspricht. Ebensogroß ist dann der maximale durch diesen Effekt hervorgerufene relative Fehler in der Gewichtsbestimmung. Bei der dilatometrischen Meßmethode, welche bei diesen Substanzen angewandt wurde, fällt dieser Fehler bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten wieder heraus.

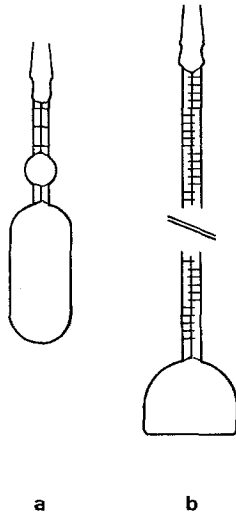


Abb. 1. a) Pyknometer, b) Dilatometer

Alle Flüssigkeiten wurden in einer Entgasungsapparatur² durch wiederholtes Ausfrieren unter ständigem Abpumpen des Dampfes gasfrei gemacht und dann unter dem eigenen Dampfdruck in die Meßgefäße eingefüllt. Während der Messungen war die Flüssigkeit in der Kapillare jedoch in Kontakt mit Luft. Dennoch dürfte der größte Teil der Substanzmenge im Meßgefäß während der Messungen gasfrei bleiben (bei den Dilatometern infolge der Länge der Kapillare, bei den Pyknometern infolge der kugelförmigen Erweiterung in der Kapillare unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus (s. Abb. 1). Kontrollversuche ergaben, daß bei Wiederholung der Messungen nach mehreren Tagen innerhalb der Fehlergrenzen keine systematische Dichteänderung zu beobachten war.

Resultate

Für alle Flüssigkeiten wurden mindestens zwei unabhängige Meßserien in verschiedenen Meßgefäßen durchgeführt. Abgesehen von Hexanol erstreckt sich der Meßbereich nach unten hin bis zum

Tabelle 1. Ergebnisse der Dichtemessungen

1-Hexanol		1-Octanol		1-Decanol	
$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}
— 37,43	0,85924	— 15,07	0,84912	6,48	0,83886
— 23,87	0,84958	— 14,82	0,84886	8,54	0,83753
— 10,27	0,84002	12,99	0,82991	12,97	0,83451
— 0,15	0,83297	20,00	0,82510	20,01	0,82973
12,95	0,82372	30,00	0,81818	29,99	0,82294
19,99	0,81880	40,00	0,81119	40,00	0,81606
30,01	0,81163	49,92	0,80415	49,93	0,80917
39,98	0,80442	59,97	0,79687	59,99	0,80207
49,93	0,79704	60,03	0,79685		
59,99	0,78942				
19,97	0,81888	12,99	0,82993	6,70	0,83877
49,93	0,79708	20,00	0,82514	12,97	0,83451
		30,00	0,81822	20,01	0,82973
		40,00	0,81122	29,99	0,82295
		49,92	0,80425	40,00	0,81607
		59,97	0,79693	49,93	0,80920
				59,99	0,80209
				13,00	0,83445
				20,00	0,82973
				39,98	0,81607
				49,94	0,80915
				60,01	0,80204
1-Dodecanol		1-Hexadecanol			
$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}		
23,75	0,83062	49,93	0,81780		
25,63	0,82936	60,00	0,81092		
29,99	0,82639	59,99	0,81098		
39,98	0,81960				
49,92	0,81278	49,93	0,81791		
60,05	0,80577	59,94	0,81104		
		69,80	0,80423		
23,75	0,83061	59,94	0,81098		
24,74	0,82995	69,80	0,80441		
		80,04	0,79742		
		82,23	0,79585		
		88,31	0,79154		
		94,24	0,78742		
		70,11	0,80430		
		79,62	0,79769		
		88,46	0,79153		
		97,25	0,78534		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Decansäure		Tetradecansäure		Hexadecansäure	
$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}
31,65	0,89087	60,07	0,85873	62,13	0,85226
39,99	0,88439			64,66	0,85048
49,93	0,87681	54,12	0,86300	68,71	0,84764
60,00	0,86911	59,26	0,85931	72,67	0,84489
		64,61	0,85551	75,03	0,84325
31,65	0,89097	66,89	0,85389	81,97	0,83833
39,99	0,88451	72,19	0,85014	84,56	0,83652
49,93	0,87689	73,20	0,84924	88,43	0,83382
60,00	0,86921	78,37	0,84557	92,39	0,83111
		83,55	0,84190	94,77	0,82946
31,65	0,89082	85,91	0,84025		
39,98	0,88460	91,10	0,83657	70,25	0,84666
49,94	0,87681	96,12	0,83299	79,57	0,84014
60,01	0,86910	98,40	0,83138	89,19	0,83341
				97,27	0,82778
		67,50	0,85346		
		73,89	0,84889		
		80,07	0,84448		
		86,47	0,83992		
		92,45	0,83567		

jeweiligen Gefrierpunkt. Die gefundenen Dichten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Absolutfehler in der Dichte sollte bei Hexanol, Octanol, Decanol und Dodecanol kleiner als 0,02% sein, wobei Fehler durch unvollständige Gasfreiheit inbegriffen sind. Die Meßfehler der einzelnen Meßpunkte sind hier voneinander unabhängig. Bei Hexadecanol, Decansäure, Tetradecansäure und Hexadecansäure, welche bei der Wägung fest sind, ist ein systematischer Absolutfehler in den Dichtewerten möglich, welcher 0,02% übersteigen kann.

Den in Tab. 1 angegebenen Dichtewerten der einzelnen Substanzen wurden die Koeffizienten des Polynoms

$$\rho/\text{gcm}^{-3} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \quad (t/^\circ\text{C IPTS 1968}) \quad (1)$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Die Zahlenwerte für a_0 , a_1 , a_2 (und a_3) der einzelnen Substanzen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Da die Meßpunkte in Tab. 1 nicht äquidistant sind, sind die Ausgleichsfunktionen entsprechend der Zahl der Meßpunkte in den verschiedenen Temperaturbereichen gewichtet. Aus Gl. (1) folgt für den Ausdehnungskoeffizienten

$$\begin{aligned} \alpha &= - (1/\rho) (\partial \rho / \partial t)_P = \\ &= - (a_1 + 2 a_2 t + 3 a_3 t^2) / (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3). \end{aligned} \quad (2)$$

Der mögliche Absolutfehler des Ausdehnungskoeffizienten wird für alle Substanzen auf etwa 1% geschätzt. Berechnete Werte der Dichte, des Ausdehnungskoeffizienten und dessen Temperaturabhängigkeit $(\partial \alpha / \partial t)_P$, der untersuchten Substanzen bei einer fixen Temperatur sind in Tab. 3 angegeben. Die Daten in den Tab. 1—3 enthalten keine Kor-

Tabelle 2. Koeffizienten des Polynoms in Gl. (1) und Gl. (2)

	a_0	$10^3 a_1$	$10^6 a_2$	$10^9 a_3$
1-Hexanol	0,832847	— 0,69910	— 0,0591	— 5,91
1-Octanol	0,838784	— 0,68185	+ 0,0063	— 4,71
1-Decanol	0,843291	— 0,67849	+ 0,1341	— 4,64
1-Dodecanol	0,846466	— 0,66058	— 0,2862	—
1-Hexadecanol	0,850255	— 0,63201	— 0,3640	—
Decansäure	0,915306	— 0,77349	+ 0,0674	—
Tetradecansäure	0,902024	— 0,72469	+ 0,0685	—
Hexadecansäure	0,896390	— 0,71733	+ 0,1185	—

Tabelle 3. Dichte ρ , Ausdehnungskoeffizient α , und $d\alpha/dt$ bei 25 °C bzw. 60 °C

	$t/^\circ\text{C}$	ρ/gcm^{-3}	$10^3 \alpha/\text{K}^{-1}$	$10^6 (d\alpha/dt)/\text{K}^{-2}$
1-Hexanol	25	0,81524	0,875	2,0
1-Octanol	25	0,82167	0,840	1,6
1-Decanol	25	0,82634	0,824	1,2
1-Dodecanol	25	0,82977	0,813	1,3
1-Hexadecanol	60	0,81102	0,833	1,6
Decansäure	60	0,86914	0,881	0,6
Tetradecansäure	60	0,85879	0,834	0,5
Hexadecansäure	60*	0,85378	0,824	0,4

* Unterkühlt.

rekturen für die Verunreinigung in den verwendeten Substanzen, doch dürften diese nur bei Hexadecansäure ins Gewicht fallen.

Die Dichte und der Ausdehnungskoeffizient von Hexanol und Octanol stimmen mit den von *McKinney et al.*¹⁷ bei 0 °C bestimmten Werten innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gut überein. Gegenüber älteren Literaturangaben bestehen zum Teil jedoch erhebliche Diskrepanzen. So geben *Dorinson et al.* (1942)⁴ für 80 °C folgende Werte an (in Klammern die hier gefundenen Werte): Decansäure 0,8531 (0,8539, extrapoliert), Tetradecansäure 0,8439 (0,8445), Hexadecansäure 0,8414 (0,8398). Die Dichte aller hier untersuchten Substanzen wurde auch

von *Costello und Bowden*⁶ über einen weiten Temperaturbereich gemessen, wobei als Genauigkeit etwa 0,1% angegeben wird; jedoch betragen die tatsächlichen Divergenzen zwischen unseren Ergebnissen und denen dieser Autoren in einigen Fällen fast 0,5%.

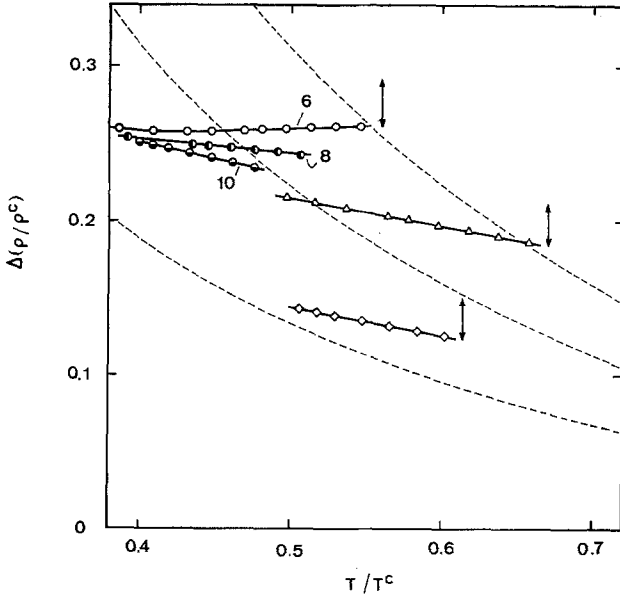


Abb. 2. Die Abweichung der reduzierten Dichte ρ/ρ^c von der Funktion (3), welche die reduzierte Dichte der flüssigen Edelgase wiedergibt: \diamond Cyclohexan; \triangle n-Hexan; \circ Hexanol (6); \bullet Octanol (8); \circ Decanol (10). Die Pfeile zeigen den Einfluß einer Änderung von ρ^c um 1%. Die strichlierten Kurven wurden mittels Gl. (4) für $\delta^c = 0,3, 0,5$ und $0,8$ berechnet

Abweichungen vom Prinzip der korrespondierenden Zustände

Bei Flüssigkeiten, welche aus mehratomigen Molekülen bestehen, werden Abweichungen vom Prinzip der korrespondierenden Zustände beobachtet, wenn man die flüssigen Edelgase als Referenzsubstanzen heranzieht^{7, 8}. Die Dichte flüssiger Edelgase unter ihrem eigenen Dampfdruck läßt sich durch eine Gleichung von *Guggenheim*⁹ wiedergeben:

$$(\rho/\rho^c)_0 = 1 + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T^c}\right) + \frac{7}{4} \left(1 - \frac{T}{T^c}\right)^{1/3}, \quad (3)$$

wobei T die Temperatur in K, T^c die kritische Temperatur und ρ^c die kritische Dichte ist. Abweichungen experimenteller Ergebnisse (expt.)

von dieser Funktion können durch Auftragen der Funktion $\Delta(\rho/\rho^c) = (\rho/\rho^c)_{\text{expt}} - (\rho/\rho^c)_0$ gegen T/T^c dargestellt werden¹⁰. Eine solche Darstellung zeigt Abb. 2 für Hexanol, Octanol, Decanol sowie für n-Hexan und Cyclohexan³. Die kritischen Daten dieser Substanzen wurden der Zusammenstellung von *Kudchadkar et al.*¹¹ entnommen. Für die übrigen hier untersuchten Substanzen ist die kritische Dichte

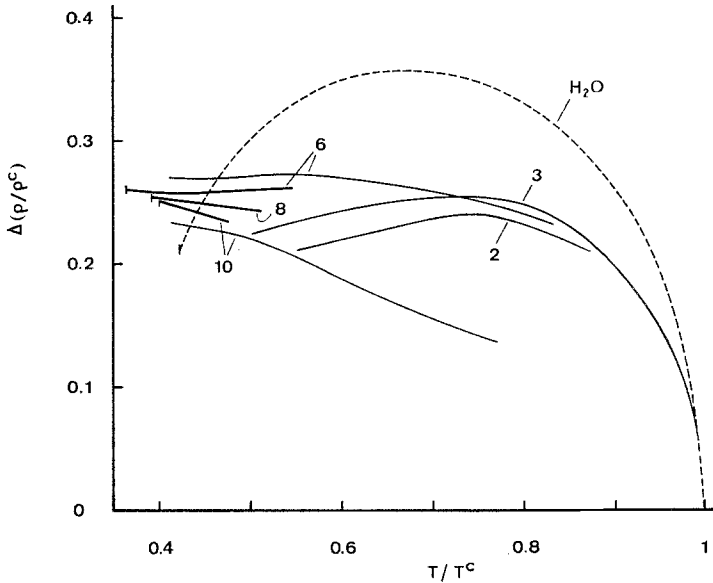


Abb. 3. Die Abweichung der reduzierten Dichte ρ/ρ^c von der Funktion (3) für n-Alkanole verschiedener Kettenlänge: 2 = Äthanol⁶; 3 = Propanol^{6, 15}; 6 = Hexanol⁶; 8 = Octanol; 10 = Decanol⁶; ----- Wasser¹⁶. Die stark ausgezogenen Kurven sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit

nicht bekannt. Aus Abb. 2 erkennt man, daß die Abweichungen vom Prinzip der korrespondierenden Zustände in der Reihenfolge Cyclohexan < n-Hexan < Hexanol ansteigen, was sich durch die zunehmende Abweichung von der Kugelgestalt der Moleküle sowie die Asymmetrie des zwischenmolekularen Anziehungspotentials infolge der Wasserstoffbindungen erklären läßt. Die Unterschiede in der homologen Reihe der Alkohole sind verhältnismäßig gering und könnten auf einem Fehler in den Werten der kritischen Dichte in der Größenordnung von 1% beruhen. Hingegen ist die beobachtete unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $\Delta(\rho/\rho^c)$ signifikant, da diese von den genauen Werten der kritischen Dichte (und kritischen Temperatur) weniger abhängt.

Die Abweichungen der reduzierten Dichte von jener einer Referenzflüssigkeit aus kugelförmigen Molekülen können mit den Ergebnissen einer Störungsrechnung verglichen werden, in welcher ein Ansatz für den nicht kugelsymmetrischen Anteil des zwischenmolekularen Potentials gemacht wird^{12, 13}. Dies liefert in Kombination mit Gl. (3) den Ausdruck

$$\Delta(\rho/\rho^c) = \frac{\delta^c}{4} \left\{ 7 \left(\frac{T^c}{T} - 1 \right) + 3 \left(1 - \frac{T}{T^c} \right) + \left[7 \left(\frac{T^c}{T} - 1 \right) + \frac{14}{3} \right] \left(1 - \frac{T}{T^c} \right)^{1/3} \right\}. \quad (4)$$

Der Parameter δ^c ist ein Maß für die Abweichung der Molekülgestalt von der Kugelsymmetrie¹³ und ist proportional dem „acentric factor“ von *Pitzer*¹⁴. Die Funktion (4) ist in Abb. 2 für verschiedene Werte von δ^c eingezeichnet. Diese Kurven weisen eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf als die experimentell gefundenen, so daß eine Zuordnung bestimmter Werte des Parameters δ^c für die einzelnen Substanzen nicht möglich ist.

Der besonders flache Verlauf von $\Delta(\rho/\rho^c)$ von Hexanol bei tiefen reduzierten Temperaturen bedeutet, daß hier der reduzierte Ausdehnungskoeffizient αT^c im Vergleich zur Referenzflüssigkeit besonders klein ist. Dies ist vermutlich auf die hohe Kohäsionsenergie der Flüssigkeit infolge der Wasserstoffbindungen zurückzuführen. Abb. 3 zeigt, daß bei kurz-kettigen Alkoholen (bei welchen die Wasserstoffbindungen einen relativ großen Anteil zur Kohäsionsenergie liefern) die Funktion $\Delta(\rho/\rho^c)$ ein Maximum durchläuft. Besonders deutlich ist dieses Maximum bei Wasser ausgeprägt, entsprechend der überragenden Rolle der Wasserstoffbindungen in dieser Flüssigkeit. Bei den länger-kettigen Alkoholen (z. B. Decanol) wird die Bedeutung der Wasserstoffbindungen relativ geringer und die Funktion $\Delta(\rho/\rho^c)$ nähert sich dem Verlauf bei den Paraffinen an (s. Abb. 2).

Literatur

- ¹ G. H. Findenegg, J. C. S. Faraday Transactions I, **68**, 1799 (1972).
- ² G. H. Findenegg, J. C. S. Faraday Transactions I, **69**, 1069 (1973).
- ³ G. H. Findenegg, Mh. Chem. **101**, 1081 (1970).
- ⁴ J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Liquids. Elsevier, 1950 (Vol. 1), 1965 (Vol. 2).
- ⁵ G. S. Kell, J. Chem. Eng. Data **12**, 66 (1967).
- ⁶ J. M. Costello und S. T. Bowden, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 36, 803 (1958).
- ⁷ J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Kap. 8.4 und 8.5. London: Butterworth, 1969.
- ⁸ F. Kohler, The Liquid State, Kap. 10. Weinheim: Verlag Chemie, 1972.
- ⁹ E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).

- ¹⁰ *M. J. Terry, J. T. Lynch, M. Bunclark, K. R. Mansell* und *L. A. K. Staveley*, *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, 413.
- ¹¹ *A. P. Kudchadkar, G. H. Alani* und *B. J. Zwolinski*, *Chem. Rev.* **68**, 659 (1968).
- ¹² *J. A. Pople*, *Proc. Roy. Soc. [London]* **A 221**, 498, 508 (1954).
- ¹³ *D. Cook* und *J. S. Rowlinson*, *Proc. Roy. Soc. [London]* **A 219**, 405 (1953).
- ¹⁴ *K. S. Pitzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3427 (1955).
- ¹⁵ *D. Ambrose* und *R. Townsend*, *J. Chem. Soc. [London]* **1963**, 3614.
- ¹⁶ *J. S. Rowlinson*⁷, S. 55.
- ¹⁷ *W. P. McKinney, G. F. Skinner* und *L. A. K. Staveley*, *J. Chem. Soc. [London]* **1959**, 2415.