

Präzisionsmessung der Dichte einiger organischer Flüssigkeiten nach der Biegeschwingermethode

Von

Rainer M. Jelinek* und **Hans Leopold**

Institut für Physikalische Chemie,
Universität Graz, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Juli 1977)

High Precision Measurement of the Density of Some Organic Liquids According to the Mechanical Oscillator Technique

The densities of the pure organic liquids: cyclohexane, nitrobenzene, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, and 1-dodecanol have been measured with an accuracy of 10^{-5} g/cm³ using the mechanical oscillator technique. The results were compared to the values given in the literature. From the measured densities the coefficients of thermal expansion were calculated.

Einleitung

Die untersuchten Stoffe stellen wertvolle organische Flüssigkeiten dar, die teils als Lösungsmittel, teils als Reagentien Verwendung finden. Daher ist es von Interesse, die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffe genau zu kennen.

Eine unter diesen ist die Dichte (Raumdichte der Masse), deren Kenntnis auch für die Berechnung anderer Eigenschaften, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient, Viskosität, Oberflächenspannung, (partielles) spezifisches Volumen, Entropie, Molwärme von Bedeutung ist¹⁻³. Über die Dichte der untersuchten Flüssigkeiten gibt die Literatur keine übereinstimmende Auskunft; die Daten weichen zum Teil beträchtlich voneinander ab. Es wird daher versucht, genaue Dichtewerte anzugeben und das zugehörige Verfahren zur Reinigung der Präparate zu beschreiben. Die Messungen werden mit einem Dichtemeßgerät nach der Biegeschwingermethode ausgeführt, welche am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz und am Institut für Röntgenfeinstruktur-

* Gegenwärtige Adresse: Dr. R. M. Jelinek, Sandoz-Forschungsinstitut, Brunnerstr. 59, A-1235 Wien.

forschung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und des Forschungszentrums Graz entwickelt wurde.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Reinheit der Präparate gelegt. Beachtet wurden vor allem: Verunreinigung organisch-chemischer Natur, Gasgehalt und Wassergehalt hygroskopischer Substanzen. Da Lösungen wegen der möglichen Konzentrationsänderung durch Ver-

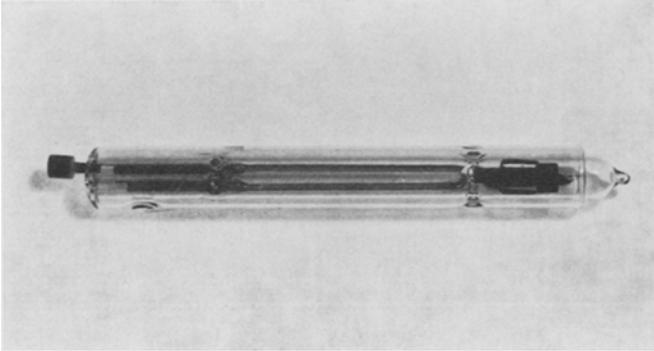


Abb. 1. Die gläserne Meßzelle zur Dichtemessung. Das schwingende U-Rohr ist mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllt

dampfen des Lösungsmittels besonders kritisch in der Präparation sind, wurde die Genauigkeit der Meßmethode und die Handhabung der Präparate mit Hilfe der Dichtemessung an wäßrigen NaCl-Lösungen bekannter Konzentration überprüft.

Experimentelles

Präparation der Substanzen

Nitrobenzol von der Fa. Fluka wurde als purissimum p. a. mit einer Reinheitsangabe von besser als 99,5% (*GC*) erhalten. Es wurde fraktioniert destilliert, über Na_2SO_4 getrocknet und entgast.

Die aliphatischen Alkohole 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol wurden von der Fa. Fluka mit einer Reinheitsangabe von besser als 99% (*GC*), Cyclohexan wurde von der Fa. Merck als „Uvasol“ mit einer Reinheitsangabe von 99,7% (*GC*) erhalten. Auch diese Flüssigkeiten wurden getrocknet und entgast. Die Kochsalzlösungen, deren Dichten unter anderem auch von physiologischem Interesse sind, wurden aus wasserfr. NaCl purissimum p. a. der Fa. Merck (zusätzlich im Trockenschrank entwässert) und aus doppelt destilliertem und entgastem Wasser hergestellt.

Dichtemessung

Die Dichte der genannten Substanzen wurde mit Hilfe der Biegeschwingermethode⁴ bestimmt. Die Methode beruht auf der Messung der Resonanzfrequenz eines mit dem zu untersuchenden Präparat gefüllten,

gläsernen Biegeschwingers (Abb. 1). Das U-förmige Rohr wird auf elektronischem Wege zu ungedämpften Schwingungen angeregt; es schwingt in einem mit H_2 gefüllten Glasrohr, welches von der Thermostatflüssig-

Tabelle 1. Die Dichte von Nitrobenzol und Cyclohexan

Temp., °C	exper. ermittelte Dichte, g/cm ³	Dichtewerte, Lit.
Nitrobenzol:		
20,00	1,20331	1,2031 ² 1,20113 ⁶ 1,2037 ⁶ 1,2033 ^{7, 8}
25,00	1,19833	1,19864 ⁹ 1,1982 ¹⁰ 1,1987 ¹¹ 1,1980 ¹²
30,00	1,19336	1,19341 ¹³
35,00	1,18836	
40,00	1,18340	1,18147 ³
40,9		1,1834 ²
45,00	1,17853	1,1787 ¹¹
Cyclohexan:		
15,00	0,78331	
20,00	0,77865	0,77857 ¹⁴
25,00	0,77401	0,77387 ¹⁴ 0,77383 ¹⁵
30,00	0,76925	
35,00	0,76445	
40,00	0,75967	0,75951 ¹⁴

keit umgeben ist. Die Periode T (etwa 3 msec) wird mit Hilfe einer Quarzzeitbasis auf 0,01 μ sec genau gemessen und daraus in einem on-line Digitalrechner die Dichte ρ des Präparates mit einer Genauigkeit von 10^{-5} g/cm³ ausgerechnet:

$$\rho = A (T^2 - B).$$

Die zwei Konstanten A und B sind im Rechner gespeichert. Sie werden vor der Messung der unbekanntenen Dichte aus den Schwingungsdauern des leeren und des mit Wasser gefüllten Schwingers errechnet. Somit werden alle Dichtewerte auf die Dichte des Wassers, welche mit Sicherheit auf 10^{-6} g/cm³ bekannt ist⁵, bezogen.

Die Messung der Präparattemperatur erfolgte mit Hilfe eines Widerstandsthermometers, welches in den Gasraum um den Schwinger eintaucht. Die Eichung des Widerstandsthermometers wurde im Wasserbad des Ultrathermostaten durch Vergleich mit einem amtlich geeichten Quecksilberthermometer mit 1/100 °C-Teilung vorgenommen. Im Schwinger wurde eine Temperaturstabilität von besser als $\pm 0,01$ °C erreicht.

Tabelle 2. *Kubische Ausdehnungskoeffizienten* $\times 1000$ [°C⁻¹] von *Nitrobenzol und Cyclohexan*

Temp., °C	Meßwerte	Lit.
Nitrobenzol:		
20,00	0,8334	0,830 ¹⁶
25,00	0,8333	
30,00	0,8332	
35,00	0,8330	
40,00	0,8329	
45,00	0,8327	
Cyclohexan:		
20,00	1,125	1,220 ¹⁴
25,00	1,277	
30,00	1,298	

Da das an der Schwingung teilnehmende Volumen des Präparates etwa 0,6 cm³ beträgt, wird für eine Dichtemessung etwa 1 cm³ des Präparates benötigt, welches mit einer kleinen Injektionsspritze in den Schwinger gebracht wird. Eine genaue Bestimmung des eingebrachten Volumens ist nicht notwendig, da bei der Eichung mit Wasser und bei der Messung dasselbe Volumen an der Schwingung teilnimmt, sofern der Schwinger bis zu den Schwingknoten gefüllt ist. Deshalb beeinflussen Flüchtigkeit, Viskosität oder Oberflächenspannung die Präzision der Messung nicht.

Ergebnisse

Nitrobenzol, Cyclohexan

Die Dichte beider Substanzen wurde in mehreren Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Der Temperaturbereich erstreckte sich von 15 bzw. 20 °C bis 40 bzw. 45 °C. Die experimentell gefundenen und in der Literatur angegebenen Dichtewerte sind in Tab. 1 angegeben. Der Fehler in der gemessenen Dichte dieser Flüssigkeiten liegt unter 0,001%, während für die Vergleichsrate Fehler um etwa 0,01% angegeben werden. Die Ausdehnungskoeffizienten beider Flüssigkeiten wurden ermittelt, wie bei *Findenegg*¹⁴ beschrieben. Sie sind in Tab. 2

angeführt und teilweise mit Literaturdaten verglichen. Die Koeffizienten wurden für jene Temperaturen ermittelt, bei denen auch die Dichtemessung vorgenommen wurde.

Tabelle 3. Die Dichte von 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol

Temp., °C	exper. ermittelte Dichte, g/cm ³	Dichtewerte, Lit.
1-Hexanol:		
20,00	0,81875	0,8198 ¹⁷ 0,81880 ¹⁸
25,00	0,81534	0,8164 ¹⁷ 0,81524 ¹⁸
30,00	0,81162	0,81163 ¹⁸
35,00	0,80802	
1-Octanol:		
20,00	0,82523	0,8265 ¹⁷ 0,82514 ¹⁸
25,00	0,82187	0,8232 ¹⁷ 0,82167 ¹⁸
30,00	0,81830	0,81818 ¹⁸
1-Decanol		
20,00	0,82969	0,82973 ¹⁸
25,00	0,82640	0,82634 ¹⁸
30,00	0,82304	0,82294 ¹⁸
35,00	0,81961	
1-Dodecanol:		
24,74		0,82995 ¹⁸
25,00	0,83000	0,82977 ¹⁸
30,00	0,82657	0,82639 ¹⁸
35,00	0,82316	

Alkanole

Es wurden die Dichten der aliphatischen Alkohole 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol in mehreren Meßserien ermittelt und daraus die thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Auch

Tabelle 4. *Kubische Ausdehnungskoeffizienten* $\times 1000$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] bei $25,00^{\circ}\text{C}$

	Meßwerte	Literatur
1-Hexanol	0,874	0,875 ¹⁸ ; 0 °C: 0,8456 \pm 0,0005 ¹⁹
1-Octanol	0,843	0,840 ¹⁸ ; 0 °C: 0,8151 \pm 0,0005 ¹⁹
1-Decanol	0,805	0,824 ¹⁸
1-Dodecanol	0,822	0,813 ¹⁸

hier liegt der Fehler der experimentell erhaltenen Dichten unter 0,001%. In Tab. 3 sind die Dichten und in Tab. 4 die Ausdehnungskoeffizienten angegeben.

Tabelle 5. *Die Dichte verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen bei 20,00 °C*

Konzentration, Gew%	exper. ermittelte Dichte, g/cm ³	Dichtewerte, Lit.
0,1	0,99890	0,9989 ²⁰
0,5	1,00172	1,0018 ²⁰
0,6	1,00251	1,0025 ²⁰
0,7	1,00314	1,0032 ²⁰
0,8	1,00385	1,0039 ²⁰
0,9	1,00461	1,0046 ²⁰
1,0	1,00530	1,0053 ²⁰
1,2	1,00679	1,0068 ²⁰
1,5	1,00883	1,0089 ²⁰
2,0	1,01254	1,0125 ²¹ 1,0125 ²⁰
5,0	1,03428	1,0340 ²⁰
10,0	1,07063	1,0707 ²¹ 1,0707 ²⁰
20,0	1,14782	1,1478 ²¹ 1,1478 ²⁰

NaCl-Lösungen

Durch Einwägen wurde eine Reihe von Kochsalzlösungen hergestellt, deren Konzentrationen in Tab. 5 zusammen mit den gemessenen Dichten bei $20,00^{\circ}\text{C}$ angegeben sind. Die Übereinstimmung mit den bereits bekannten Dichtewerten und die Monotonie der Dichtezunahme bei steigender Konzentration geben Aufschluß über Präzision von Präparation und Meßverfahren.

Literatur

- ¹ *F. Kohler*, The Liquid State. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.
- ² *A. I. Vogel*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1833.
- ³ *W. Hückel* und *W. Jahnentz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1438 (1942).
- ⁴ *O. Kratky*, *H. Leopold* und *H. Stabinger*, Z. angew. Phys. **27**, 273 (1969).
- ⁵ *H. Wagenbreth* und *W. Blanke*, PTB-Mitt. **6**, 412 (1971).
- ⁶ *S. T. J. Tromp*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **41**, 299 (1949).
- ⁷ *E. Cohen* und *L. C. J. te Boekhorst*, Z. Phys. Chem. **B 24**, 241 (1934).
- ⁸ *K. Brand* und *K. W. Kranz*, J. Prakt. Chem. **115**, 153 (1927).
- ⁹ *B. Walden*, Z. Phys. Chem. **A 163**, 281 (1938).
- ¹⁰ *S. Sugden*, J. Chem. Soc. [London] **1933**, 768.
- ¹¹ *A. F. Forziati*, J. Research NBS **36**, 134 (1946).
- ¹² *N. Jefremow*, Izv. Inst. Fiz. Chim. An. **4**, 140 (1929).
- ¹³ *J. Timmermans* und Mme. *Hennault-Roland*, J. Chim. Physique **32**, 589 (1935).
- ¹⁴ *G. H. Findenegg*, Mh. Chem. **101**, 1081 (1970).
- ¹⁵ *G. Scatchard*, *S. E. Wood* und *J. M. Mochel*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3206 (1939).
- ¹⁶ *K. Schäfer* und *G. Beggerow*, in: *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 1. Teil. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1971.
- ¹⁷ *S. A. Mummford* und *J. W. C. Philip*, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 75.
- ¹⁸ *G. H. Findenegg*, Mh. Chem. **104**, 998 (1973).
- ¹⁹ *P. W. McKinney*, *G. F. Skinner* und *L. A. K. Staveley*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2415.
- ²⁰ Handbook of Chemistry and Physics (*R. C. Weast*, Hrsg.), 55. Aufl. 1974 by CRC Press, Inc., D-224.
- ²¹ *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. H. Leopold
Institut für Physikalische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich