

Thermodynamische Untersuchungen an *n*-Alkan/*n*-Alkin-Systemen

1. Die Mischungswärmen

Enn Otsa, Ludmila S. Kudrjawzewa* und Olaf G. Eisen

Institut für Chemie, Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR, Tallinn, UdSSR

(Eingegangen 19. April 1979. Angenommen 19. Juni 1979)

*Thermodynamic Studies on *n*-Alkane—*n*-Alkyne Systems. 1. Heats of Mixing*

Heats of mixing (H^E) of *n*-octane with 1,2,3,4-isomers of *n*-octyne, *n*-heptane with *n*-1-heptyne and *n*-nonane with *n*-1-nonyne at temperatures from 298.15 to 318.15 K were measured with a *Calvet*-type microcalorimeter. The results are presented in tables and correlated with the *Redlich-Kister* equation.

(*Keywords: Alkane—Alkyne, heats of mixing; Heats of mixing; Redlich-Kister equation; Thermodynamic parameters*)

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften der Systeme mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wird hier über die Systeme mit stellungsisomeren *n*-Alkinen berichtet. Wie schon von anderen Autoren¹ am Beispiel der isomeren *n*-Hexine gezeigt wurde, lassen die Mischungswärmen der genannten Systeme einen unterschiedlichen Einfluß der Stellung der dreifachen Bindung in dem Molekül des Alkins erkennen. Dies wird auch in unseren Versuchen mit *n*-Octan und isomeren Octinen bestätigt.

Im folgenden sind die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Mischungswärmen in den binären Systemen angeführt. In einer separaten Arbeit wird über das Dampf—Flüssigkeitsgleichgewicht und die Anpassung an experimentelle Daten einiger Lösungsmodelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die Normalalkane standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung. Die Normalalkaline wurden aus den Natriumverbindungen in flüssigem Ammoniak synthetisiert².

Die Versuchssubstanzen wurden sorgfältig getrocknet und über wirksame Kolonnen mehrmals rektifiziert. Bei den isomeren Alkinen schloß sich eine

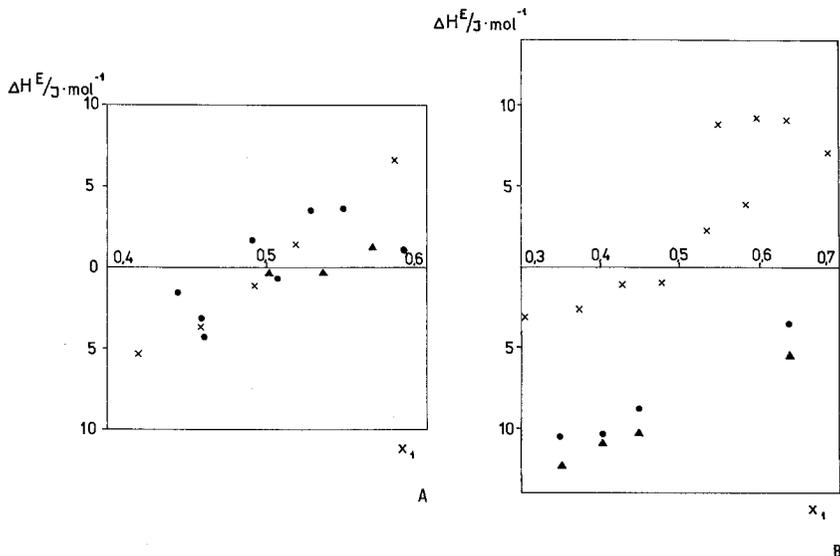


Abb. 1. Vergleich von Testsystemen mit Literaturwerten bei 298,15 K, berechnet nach Gl. (1) mit den Konstanten der Tab. 1. A Benzol (1)–Cyclohexan (2); Literaturwerte: \times Marsh⁴, \bullet Benson⁵, \blacktriangle Belousov und Moratschewski⁶. B Toluol (1)–n-Heptan (2); Literaturwerte: \times Tamura u. a.⁷, \bullet Lundberg⁸, \blacktriangle Grolier⁹

präparative gaschromatographische Reinigung an [Chromatograph Wórchrom-2 (hergestellt in der Est. SSR) 6-m-Kolonne, Innendurchmesser 14 mm, mit 15% Polyethylenglykol 4000 auf Hesasorb A, Trägergas Helium 5–13 l/h].

Der Reinheitsgrad der Substanzen auf Grund der Ergebnisse der kapillaren gaschromatographischen Analyse [Chromatograph Chrom-41 (hergestellt in der Tschechoslowakei) 50-m-Kolonne mit Squalan] war größer als 99%.

Die Mischungswärmen wurden mit einem Differentialkalorimeter DAK-1-1 vom Typ Calvet (hergestellt in der UdSSR) bestimmt. Die Mischung in diesem Kalorimeter wird durch direktes Mischen gewogener Substanzen hergestellt. Die Meßzelle des Kalorimeters ist ausführlich in unserer Mitteilung³ beschrieben. Der Fehler der Mischungswärme liegt unter 2% bei Werten über 600 J/mol. Überprüft wurde diese Meßeinrichtung durch Bestimmung von Mischungswärmen der Systeme Benzol–Cyclohexan und Toluol–Heptan.

Tabelle 1. Konstanten der Redlich-Kister-Gleichung und das Vergleichskriterium

System	298,15 K					318,15 K				
	a_0	a_1	a_2	a_3	σ J mol ⁻¹	a_0	a_1	a_2	a_3	σ J mol ⁻¹
Benzol—Cyclohexan	3200,0	—17,5	—129,3	629,8	6,5	—	—	—	—	—
Toluol— <i>n</i> -Heptan	2241,9	268,9	187,2	333,7	6,5	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Heptan— <i>n</i> -1-Heptin	2221,1	56,0	—252,5	—827,7	6,4	2085,3	191,9	—111,7	—878,6	6,6
<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -1-Octin	2074,4	101,1	—176,8	—9,3	8,1	1916,6	246,9	4,7	—281,8	4,0
<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -2-Octin	1482,8	13,9	—124,9	—	3,7	1356,2	50,3	—109,5	—	5,1
<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -3-Octin	1460,5	41,1	—129,5	—	3,7	1320,5	—9,8	—54,3	—	3,0
<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -4-Octin	1470,1	40,5	—296,3	—	3,5	1318,8	40,7	3,8	—	3,8
<i>n</i> -Nonan— <i>n</i> -1-Nonin	1873,1	220,3	—112,7	—269,4	6,3	1777,9	227,5	65,1	—252,0	5,7
						308,15 K				
<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -1-Octin	1985,3	243,5	—74,5	—323,0	4,0					

Tabelle 2. Experimentelle Mischungswärmen der binären Systeme (J/mol)

<i>n</i> -Heptan— <i>n</i> -1-Heptin		<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -1-Octin		<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -2-Octin		<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -3-Octin		<i>n</i> -Octan— <i>n</i> -4-Octin		<i>n</i> -Nonan— <i>n</i> -1-Nonin	
x_1	H^E	x_1	H^E	x_1	H^E	x_1	H^E	x_1	H^E	x_1	H^E
298,15 K	318,15 K	298,15 K	308,15 K	318,15 K	298,15 K	318,15 K	298,15 K	318,15 K	298,15 K	318,15 K	318,15 K
0,150	0,299	0,095	0,164	0,112	0,184	0,148	0,172	0,185	0,174	0,162	0,178
0,251	0,416	0,177	0,238	0,185	0,278	0,226	0,332	0,274	0,251	0,280	0,258
0,345	0,511	0,231	0,343	0,314	0,400	0,294	0,343	0,325	0,418	0,422	0,319
0,387	0,521	0,252	0,383	0,331	0,452	0,326	0,367	0,336	0,469	0,433	0,323
0,439	0,538	0,261	0,395	0,416	0,494	0,359	0,408	0,352	0,511	0,525	0,327
0,450	0,538	0,348	0,463	0,476	0,505	0,377	0,482	0,363	0,533	0,543	0,330
0,495	0,555	0,382	0,482	0,488	0,515	0,498	0,486	0,357	0,542	0,543	0,327
0,507	0,557	0,452	0,513	0,534	0,523	0,534	0,504	0,361	0,564	0,544	0,323
0,517	0,555	0,523	0,526	0,604	0,500	0,496	0,513	0,367	0,570	0,563	0,323
0,546	0,553	0,529	0,527	0,643	0,494	0,571	0,656	0,329	0,621	0,550	0,330
0,550	0,552	0,541	0,529	0,705	0,429	0,643	0,682	0,292	0,571	0,550	0,330
0,577	0,542	0,545	0,527	0,740	0,398	0,656	0,682	0,242	0,599	0,551	0,320
0,631	0,517	0,613	0,506	0,809	0,227	0,691	0,723	0,297	0,661	0,661	0,304
0,688	0,458	0,662	0,465	0,902	0,184	0,835	0,853	0,162	0,804	0,742	0,258
0,824	0,280	0,692	0,435	0,772	0,351	0,829	0,854	0,175	0,862	0,878	0,143
		0,758	0,364		0,418	0,696	0,309			0,408	0,698
		0,831	0,275		0,248	0,204				0,239	0,232

Von den Testsystemen zeigt Abb. 1 einen Vergleich mit Literaturwerten⁴⁻⁹ bei 298,15 K. Die Nulllinie wird mit dem *Redlich-Kister*-Ansatz wiedergegeben, dessen Konstanten Tab. 1 enthält.

Ergebnisse

In Tab. 2 sind die kalorimetrisch ermittelten Mischungswärmen angeführt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen ließ sich über den Gesamtbereich des Molenbruches hinweg gut mit den *Redlich-Kister*-Ansätzen

$$H^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{n-1} a_i (x_1 - x_2)^i \quad (1)$$

ausgleichen. Die entsprechenden optimierten Konstanten als auch die Werte von Standard-Abweichungen

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (H_{\text{exp}}^E - H_{\text{ber}}^E)^2 / (N - n)} \quad (2)$$

enthält Tab. 1. N ist die Anzahl der experimentellen Punkte, n die Anzahl der *Redlich-Kister*-Konstanten.

Ein Vergleich der in Tab. 1 angegebenen a_0 -Konstanten für die Systeme Alkan-1-Alkin zeigt, daß ihre Mischungswärmen bei $x = 0,5$ von der Zahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül (C) praktisch linear abhängen. Bei 298,15 K, zum Beispiel, ist eine Vorausberechnung nach dem Ansatz

$$a_0 = 3470 - 176 C \quad (3)$$

möglich. Für $C = 10$ ergibt sich daraus $a_0 = 1710$ und $H_{0,5}^E = 427,5 \text{ J/mol}$. Die von uns kalorimetrisch gemessenen Wärmen im System Decan-1-Decin bei 298,15 K bestätigen diese Voraussage.

x_i	0,162	0,309	0,414	0,508	0,512	0,539	0,633	0,735	0,818
H^E	227	340	400	428	427	422	406	365	283

Die Mischungswärmen sind in Tab. 2 für das System Octan-1-Octin bei drei, für alle anderen Systeme bei zwei Meßtemperaturen angegeben. Für alle untersuchten Systeme sind die Mischungswärmen im ganzen Mischungsbereich endotherm und nehmen mit steigender

Temperatur ab. Die Extremwerte liegen sämtlich in der Nähe von $x = 0,5$ etwas zum octanreichen Gebiet verschoben. Aus den in Tab. 2 aufgeführten Daten erkennt man auch, daß die Mischungswärmen beim System Octan—1-Octin erheblich größer als bei den Systemen mit den anderen isomeren Octinen sind. Letzteres bedeutet offenbar, daß auf Grund der größeren Nahordnung im 1-Octinverband im Unterschied zu den Molekülen anderer Isomere ein höherer Energiebetrag zur Lockerung der Bindungen notwendig ist. Um bezüglich dieser Mischungsvorgänge wenigstens qualitative Schlüsse ziehen zu können, wurden die kalorimetrischen Messungen durch die Untersuchung der Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte ergänzt. Über die Ergebnisse wird in der folgenden Mitteilung 2 dieser Reihe berichtet werden.

Literatur

- ¹ *E. Wilhelm, A. Inglese, J.-P. E. Grolier, and H. V. Kehiaian, Mh. Chem.* **109**, 235 (1978).
- ² *F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber.* **97**, 1555 (1964).
- ³ *E. K. Otsa, W. J. Michkelson und L. S. Kudrjawzewa, Zh. Fiz. Khim.* **53**, 899 (1979).
- ⁴ *K. N. Marsh, Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A* **1973**, 2.
- ⁵ *G. C. Benson, Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A* **1973**, 135.
- ⁶ *W. P. Belousow und A. G. Moratschewski, Die Mischungswärmen der Flüssigkeiten*, S. 184. Leningrad: Verlag Khimia. 1970.
- ⁷ *K. Tamura, S. Murakami und R. Fujishiro, J. Chem. Thermodyn.* **7**, 1089 (1975).
- ⁸ *G. W. Lundberg, J. Chem. Eng. Data* **9**, 193 (1964).
- ⁹ *J.-P. E. Grolier, Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A* **1974**, 227.