

Mischungsenthalpien beim flüssigen System Wasser + Essigsäure

R. HAASE, P. STEINMETZ und K.-H. DÜCKER

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforsch. 27 a, 1527—1529 [1972]; eingeg. am 14. August 1972)

Heats of Mixing for the Liquid System Water + Acetic Acid

Calorimetric measurements of the heats of mixing for the liquid system water + acetic acid at 17 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C show that there is a change of sign in the function $\bar{H}^E(x)$, where $\bar{H}^E$ denotes the molar heat of mixing and x the mole fraction of acetic acid. The process of mixing the pure liquid components is weakly exothermic for low acid concentrations, but strongly endothermic for high acid concentrations. The function $\bar{H}^E$ can be approximately represented by the usual power series with respect to x , five free parameters at each temperature being necessary.

Für das flüssige System Wasser + Essigsäure gibt es nur wenige Daten, die das thermodynamische Verhalten im gesamten Mischungsbereich erfassen. Insbesondere über die Mischungsenthalpie liegen, soweit uns bekannt, lediglich die Messungen von FAUCON¹ bzw. SANDONINI² vor, die aus dem Jahre 1910 bzw. 1913 stammen und sich auf eine Temperatur von 17 °C bzw. auf einen Temperaturbereich von 16 °C bis 18 °C beziehen.

Wir haben deshalb die molare Zusatzenthalpie $\bar{H}^E$ (molare Mischungsenthalpie, molare Mischungswärme) im gesamten Konzentrationsgebiet (mit Ausnahme der Gebiete sehr hoher und sehr niedriger Säurekonzentrationen) bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 17 °C und 50 °C kalorimetrisch ermittelt.

Die Kalorimetrie ist in einer Apparatur durchgeführt worden, die eine Verbesserung des von GROSSE-WORTMANN³ beschriebenen Kalorimeters darstellt. Einzelheiten müssen an anderer Stelle nachgelesen werden⁴.

Tab. 1. Werte der freien Parameter in Gl. (1) bei verschiedenen Werten der Celsius-Temperatur ϑ .

ϑ °C	a J mol ⁻¹	b J mol ⁻¹	c J mol ⁻¹	d J mol ⁻¹	e J mol ⁻¹
17	1257,9	851,2	291,4	938,9	-1180,9
20	1278,9	961,2	12,7	730,9	-732,7
25	1198,4	1298,0	325,9	-28,9	-1341,9
30	1392,4	723,4	13,4	1170,9	-234,1
40	1440,3	721,2	361,0	930,7	-506,2
50	1534,8	611,0	96,2	1051,2	291,0

Da im hier interessierenden Konzentrationsbereich die Dissoziation der Essigsäure praktisch vernachlässigbar ist, kann das System Wasser + Essigsäure wie eine binäre Nichteletrolytlösung behandelt werden. Wir schreiben daher für gegebene Temperatur und gegebenen Druck in bekannter Weise die Größe $\bar{H}^E$ als Potenzreihe im Molenbruch x der Essigsäure:

$$\bar{H}^E = x(1-x) \cdot [a + b(2x-1) + c(2x-1)^2 + d(2x-1)^3 + e(2x-1)^4]. \quad (1)$$

Dabei begnügen wir uns mit den fünf freien Parametern $a, \dots, e$, die von der Temperatur und (geringfügig) vom Druck abhängen. (Der Druck ist bei unseren Messungen praktisch stets Atmosphärendruck.)

In Abb. 1 bis Abb. 6 sind die bei den sechs Meßtemperaturen experimentell gewonnenen Werte der Funktion $\bar{H}^E(x)$ den nach Gl. (1) mit den Parametern in Tab. 1 berechneten Werten gegenübergestellt. Die gewählte fünfparametrische Darstellung gibt zwar keine

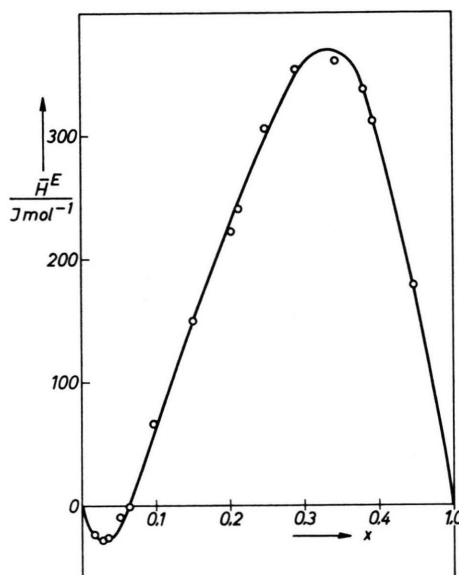


Abb. 1. Gemessene (○) und nach Gl. (1) berechnete (—) Werte der molaren Zusatzenthalpie $\bar{H}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure bei 25 °C.

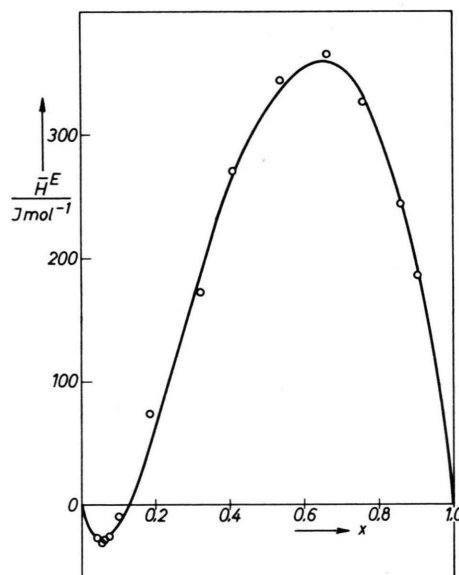


Abb. 2. Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei 20 °C.

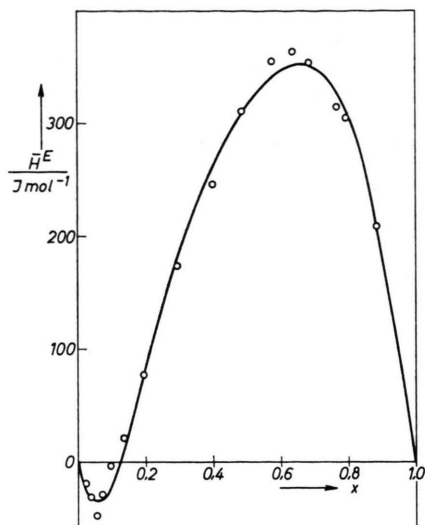
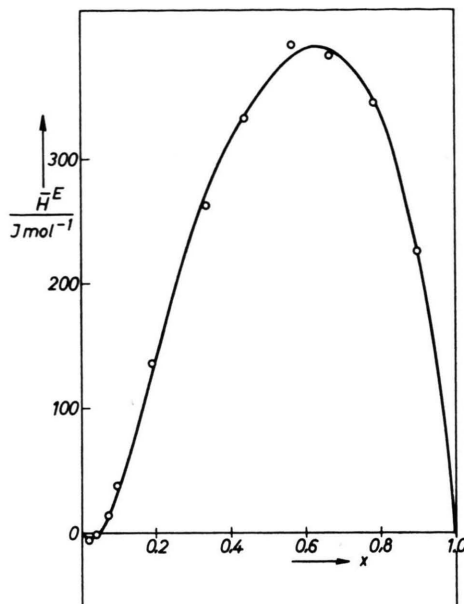
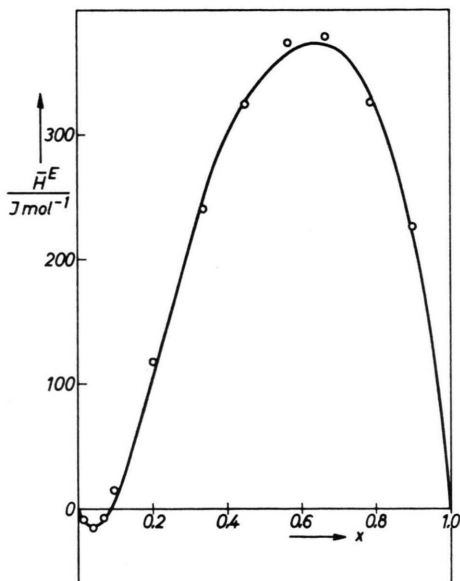
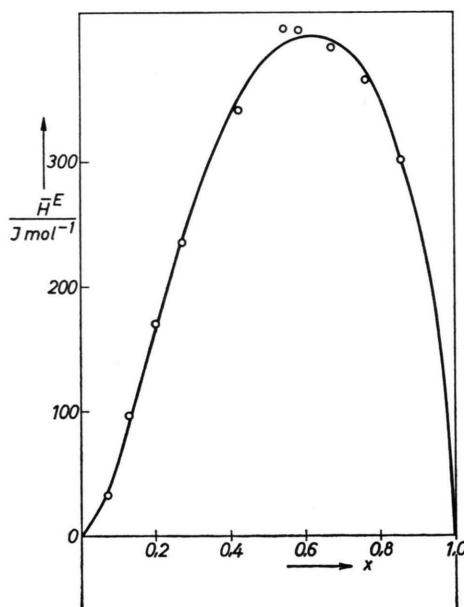


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Abb. 3. Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei 17 °C.Abb. 5. Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei 40 °C.Abb. 4. Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei 30 °C.Abb. 6. Funktion $\bar{H}^E(x)$ bei 50 °C.Tab. 2. Gemessene Werte der molaren Zusatzenthalpie $\bar{H}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure bei 25 °C.

x	$\frac{\bar{H}^E}{\text{J mol}^{-1}}$	x	$\frac{\bar{H}^E}{\text{J mol}^{-1}}$
0,0347	-22,88	0,4233	240,64
0,0555	-28,67	0,4980	306,14
0,0698	-26,22	0,5823	354,13
0,1067	-9,88	0,6876	361,21
0,1281	-2,59	0,7636	336,92
0,1984	66,46	0,7910	312,02
0,3047	150,43	0,8949	179,28
0,4058	222,28		

quantitative Übereinstimmung, ist aber qualitativ korrekt. In Tab. 2 sind die Meßwerte für $\bar{H}^E$ bei 25 °C zur genaueren Information nochmals zusammengestellt.

Das auffallendste Ergebnis ist der Vorzeichenwechsel von $\bar{H}^E$ in dem Sinne, daß der Mischungsvorgang (Bildung der flüssigen Mischung aus den reinen flüssigen Komponenten) bei kleinen Säurekonzentrationen schwach exotherm, bei großen Säurekonzentrationen aber stark

endotherm verläuft. Dabei wird der Bereich des exothermen Mischens ($\overline{H^E} < 0$) mit zunehmender Temperatur immer kleiner.

Bei Vergleich mit den älteren Daten^{1,2} ergibt sich gute Übereinstimmung im Konzentrationsintervall $0 < x < 0,6$.

¹ M. A. FAUCON, Ann. Chim. Phys. **8**, 19, 70 [1910].

² C. SANDONNINI, Atti Accad. Lincei **22**, 1, 20 [1913].

³ H. GROSSE-WORTMANN, Dissertation, Universität Göttingen 1964.

Kalorimetrische Daten aus der Literatur^{1,2,5} über flüssige Systeme des Typs Wasser + Monocarbonsäure zeigen, daß H^E für Wasser + Ameisensäure stets negativ, für Wasser + Propionsäure und Wasser + Buttersäure aber immer positiv ist. Das System Wasser + Essigsäure nimmt also eine Zwischenstellung ein.

⁴ P. STEINMETZ, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen 1972.

⁵ A. N. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2, 2481 [1937].

Kinetics of Ester-interchange between Methyl Acetate and Ethanol

T. S. RAO and B. R. GANDHE

Department of Chemistry, University of Poona
Poona-7 (India)

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1529—1530 [1972]; received 10 August 1972)

Kinetics of ester-interchange between methyl acetate and ethanol has been studied in the range 80–105°, using gas chromatographic technique. The reaction is of the second order, and the specific reaction rate is $29.6 \cdot 10^{-8}$ l/mole-sec at 105°. The energy of activation is 16.7 kcal/mole and the entropy of activation is -44.3 cal/mole-deg.

Ester-interchange is usually a very slow reaction, catalysed either by acid or base¹ and a study of its kinetics is often tedious because of the difficulty of quantitative estimation of low concentrations of the products. Hence it is not surprising that kinetic data on ester-interchange are scarce^{2,3}. The high resolving power and extreme sensitivity of gas chromatography enable minute amounts of reaction products to be estimated, so that the kinetics of even very slow reactions can be studied⁴⁻⁶. Hence the technique has been adopted to study the kinetics of a typical ester-interchange, namely the one between methyl acetate and ethanol, catalysed by sodium carbonate, the products being ethyl acetate and methanol.

In each of several Pyrex test tubes 4 ml of an equimolar mixture of methyl acetate and ethanol and 2 g of anhydrous sodium carbonate (80–100 mesh) were placed. The tubes were sealed off and placed in a thermostat at 80°. After known intervals of time one tube at a time was withdrawn, cooled rapidly to room temperature, and cut open. The reaction mixture was filtered and analysed using a Beckman Gas Chromatograph GC-2. Nitrogen was the carrier gas at an inlet pressure of 2 kg/cm² and a flow rate of 40 ml/min. The column was a copper tube (2 m long, 6 mm i. d.) packed with Celite (40–60 mesh), loaded with 20% Carbowax 4000. The detector was a thermal conductivity cell with a filament current of 150 mA. The temperature of the column and the detector was 70°. The chromatograms were recorded on Bristol Dynamaster Recorder with a sensitivity of 1 mV for full scale deflection.

Each time 5 μ l of the reaction mixture were injected into the GC column and the peaks of the products were

recorded. These peaks were evaluated from a calibration curve obtained by recording the peaks for different volumes of an equimolar mixture of ethyl acetate and methanol.

If y μ l of the products were formed after a given time, their concentration (x) was given by

$$x = (y/5)/0.1382 \text{ moles/l,}$$

since the volume of a mixture of a mole each of ethyl acetate and methanol was 138.2 ml, and 5 μ l of the reaction mixture were injected into the column. Further, in an equimolar mixture of the reactants the concentration (a) of each was $a = 7.26$ moles/l, since 137.8 ml was the volume of a mixture of a mole each of methyl acetate and ethanol. A plot of $(1/a-x)$ versus time was linear (Fig. 1) implying that the reaction was of the second order. The slope of the plot was the specific reaction rate (k).

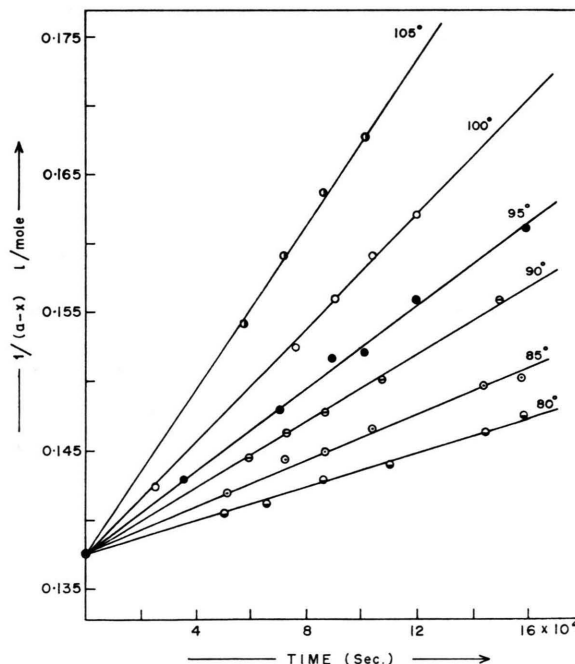


Fig. 1. Kinetics of ester-interchange between methyl acetate and ethanol.