

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MISCHUNGSWÄRMEN IN DEN SYSTEMEN: ESSIGSÄURE-PYRIDIN-n-PARAFFINE

M. WÓYCICKA

Instytut Chemii Fizycznej, P.A.N., ul. Pasteura 1, Warschau, Polen

Die Messungen von Mischungswärmen in Zwei- und Dreikomponentensystemen wurden unter Anwendung der Vergleichsmethode in Zwillingskalorimetern ausgeführt, die mit thermostatischen Mänteln versehen waren. Der Wärmewert des Bezugskalorimeters wurde auf Grund der Neutralisationswärme des Systems Salzsäure-Natronlauge bestimmt, wobei selbstverständlich die Korrekturen für die Verdünnungswärme der entsprechenden Lösungen berücksichtigt wurden.

Die Bestimmungen wurden im Temperaturintervall von 20° bis 21°C durchgeführt, wovon jedoch die Mischungswärmen von Pyridin mit Essigsäure ausgenommen sind, da ihre Werte einen bedeutend grösseren Temperaturzuwachs zur Folge hatten, als 1 Grad C. Die Mengen der entsprechenden Mischungen wurden so gewählt, dass das Gesamtvolumen der Flüssigkeit in jedem Fall das gleiche war.

Die Zusammensetzung der Mischungen wurde aus den Gewichten der Komponenten berechnet. Ausserdem ist nach jeder Messung das Gesamtgewicht der Mischung kontrolliert worden. Die Komponenten waren in luftdichten Gefässen untergebracht. Bei der Konstruktion des Kalorimeters haben wir uns bemüht, einen verhältnismässig kleinen Luftraum über der Flüssigkeit einzuhalten. Um die Wärmeverluste des Kalorimeters sowie die Verdampfungswärme zu berücksichtigen, wurde bei den Berechnungen die Regnault-Pfaundler'sche Korrektur angewandt.

Jede Messung ist mindestens zweimal ausgeführt worden. Die Untersuchungen wurden so geführt, dass in einer Reihe von Bestimmungen die Komponente A zur Komponente B oder der Mischung AB gegeben wurde und in einer zweiten die Komponente B zu A oder der Mischung BA hinzugefügt wurde. Überdeckung der beiden Kurven der molaren Mischungswärmen, von denen eine von der reinen Komponente A und die zweite von der Komponente B ausging, war ein Kriterium für die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse. Der Messfehler wurde auf etwa 2 Prozent geschätzt.

Eng begrenzte Fraktionen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe wurden durch Destillation auf selektiven Destillationskolonnen erhalten. Entwässertes Pyridin und Essigsäure wurden gleichfalls einer sorgfältigen Destillation unterworfen.

Messungen der Mischungswärmen von Essigsäure mit Pyridin waren bereits im Jahre 1947 von N. A. Puśin, A. V. Fediúskin und B. Krgović ausgeführt worden¹. Im Gegensatz zu den im allgemeinen mit unseren übereinstimmenden Ergebnissen der genannten Autoren haben wir eine

mehr ausgeprägte und stärkere Änderung der molaren Mischungswärme im Konzentrationsintervall des Maximums gefunden. Die charakteristische Gestalt der Kurve, deren Maximum bei 60 Molprozent der Essigsäure liegt, sowie der verhältnismässig grosse Wert der Wärme im Maximum, der etwa 1,16 kcal beträgt, weisen auf eine Möglichkeit der Bildung einer besonderen Konfiguration von der Zusammensetzung 2 Pyridin zu 3 Essigsäure hin. Zu einem ähnlichen Schluss, jedoch auf Grund anderer Untersuchungsmethoden, sind auch Gardner², Zawidzki³ und Naumova⁴ gekommen. Der Gestalt nach erinnert die Kurve der molaren Mischungswärme an sogenannte singuläre Kurven, sie scheint im Maximum zwei Tangenten zu haben.

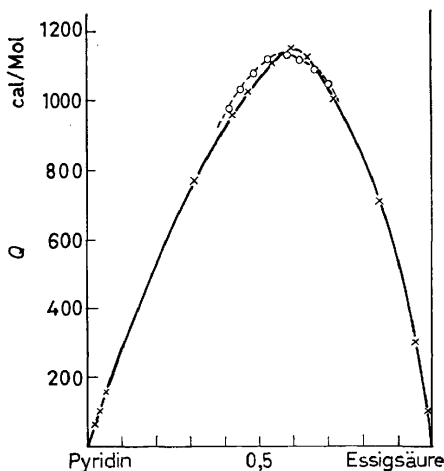


Abb. 1. —○— N. A. Pušin, A. V. Fedjuskin und B. Krgović
—×— M. Wóycicka

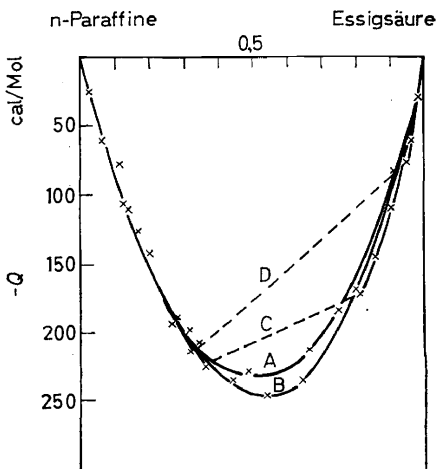


Abb. 2

A, n-Hexan: $\Delta H_{1,2} = x_1 x_2 [932 - 158(x_1 - x_2) + 44(x_1 - x_2)^2]$;
 B, n-Heptan: $\Delta H_{1,2} = x_1 x_2 [980 - 276(x_1 - x_2) + 236(x_1 - x_2)^2]$;
 C, n-Oktan; D, n-Nonan

Messungen der molaren Mischungswärme in den Systemen Essigsäure-normale Kohlenwasserstoffe waren auf die Repräsentanten *n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Oktan und *n*-Nonan beschränkt. Der Grund dafür lag in der Tatsache, dass vom *n*-Oktan beginnend eine Mischungslücke auftritt. Dennoch wurden die Messungen auch für *n*-Oktan und *n*-Nonan ausgeführt, jedoch nur im Konzentrationsintervall der Homogenität.

Trotz der Anwesenheit einer Mischungslücke in den genannten Fällen konnte festgestellt werden, dass innerhalb der Messfehlergrenzen eine Überdeckung der Kurven der molaren Mischungswärmen im Konzentrationsintervall von 0 bis 30 Molprozent Essigsäure auftritt. Diese Tatsache zeugt davon, dass die Mischungswärme eines Mols Essigsäure mit einer im Grenzwert unendlich grossen Menge des Kohlenwasserstoffs einen konstanten Wert von etwa $-0,99 \pm 0,04$ kcal/Mol aufweist, der unabhängig ist von dem untersuchten Repräsentanten der Kohlenwasserstoffhomologe.

Die Mischungswärme betrug im Minimum bei *n*-Hexan -237 cal/Mol und bei *n*-Heptan -247 cal/Mol. Infolge der erwähnten Mischungslücke ist es schwierig zu beurteilen, inwiefern dieser Wert bei weiteren Kohlenwasserstoffen sich regulär verändern wird.

Die hierbei festgestellte Verschiebung des Minimums in Richtung zur polaren Komponente kann nicht durch Messfehler bedingt sein und sie tritt bei den Systemen Pyridin-Kohlewasserstoff noch deutlicher auf.

Trotz der Anwesenheit eines polaren Bestandteils in den untersuchten Mischungen konnte der Verlauf der experimentellen Ergebnisse mittels der von Redlich und Kister⁵ sowie Scatchard und Ticknor⁶ benutzten Interpolationsformel

$$\Delta H_{1,2} = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

in allen Fällen recht gut approximiert werden, wobei zumeist die Anwendung der ersten drei Glieder bereits zufriedenstellende Ergebnisse lieferte.

Gewisse Gesetzmässigkeiten im Verlauf der molaren Mischungswärmen, die in den Systemen *n*-Paraffine-Essigsäure erfasst worden sind, treten noch deutlicher auf beim Übergang zur Systemgruppe *n*-Paraffine-Pyridin (*Abb. 3*). Die Minimalwerte (von -390 bei Hexan bis -492 cal/Mol bei Undekan) verändern sich regulär um etwa 10 cal/Mol beim Übergang von einem zum nächsten Vertreter der Paraffinreihe von *n*-Heptan bis *n*-Dekan, was zur Folge hat, dass die Konstante A_0 in der erwähnten Gleichung für $\Delta H_{1,2}$ einen steten Zuwachs von etwa 40 cal/Mol erfährt. Grössere Abweichungen von dieser Gesetzmässigkeit treten bei *n*-Hexan auf. Der Grund dafür kann in einem beträchtlicheren Messfehler gesucht werden, der in diesem Fall fast 5 Prozent beträgt und durch die hohe Flüchtigkeit dieses Wasserstoffs in der Messungstemperatur verursacht ist.

Die Lage derjenigen Mischungszusammensetzungen, bei denen das Minimum auftritt, erfährt eine geringe, aber deutlich erkennbare Verschiebung in der Richtung zum polaren Bestandteil—Pyridin.

Ähnlich wie bei der Systemgruppe *n*-Paraffine-Essigsäure kann auch in der zweiten Mischungsguppe: *n*-Paraffine-Pyridin eine Überdeckung der Kurven bei geringen Pyridin-Konzentrationen von 0 bis etwa 15 Molprozent festgestellt werden. Der ermittelte Grenzwert der Mischungswärme

von einem Mol Pyridin in einer unendlich grossen Menge eines beliebigen Kohlenwasserstoffs der untersuchten Reihe beträgt $-2,10 \pm 0,08$ kcal/Mol.

Die angeführten Ergebnisse stehen kaum im Einklang mit Andeutungen, die aus den Untersuchungen von Hildebrand zu folgen scheinen. Laut diesen Arbeiten müssen die Mischungswärmen einen angenähert konstanten Wert für alle Vertreter der homologen Reihe haben.

Untersuchungen der Systeme von drei Komponenten wurden in den Fällen Essigsäure-Pyridin-n-Hexan bzw. n-Heptan durchgeführt.

Die Diskussion der dabei erhaltenen Ergebnisse erfordert eine Anwendung von räumlichen Vorstellungen. Wir denken uns also die Zusammensetzungs koordinaten durch das Gibbs'sche Dreieck bestimmt und die ihnen entsprechenden Werte der Mischungswärmen als senkrecht zur Ebene des Dreiecks aufgetragen. Die Gesamtmenge der so erhaltenen Punkte bestimmt eine Fläche, deren Gestalt durch die Werte sowie durch das Vorzeichen der Effekte bedingt ist, die bei den Zweikomponenten-Systemen auftreten. Projektion der Kurven gleicher Mischungswärmen auf das Gibbs'sche Dreieck ergibt das topographische Bild dieser Fläche.

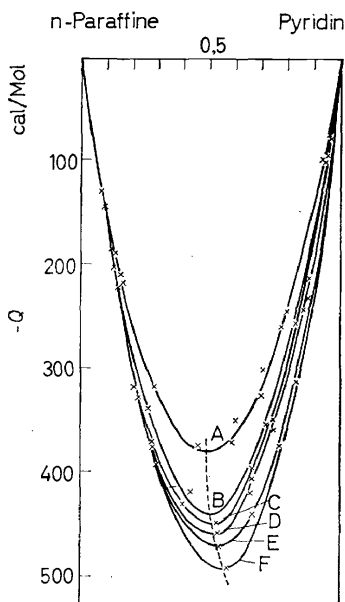


Abb. 3

- A, n-Hexan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1520 + 71 (x_1 - x_2) + 96(x_1 - x_2)^2]$
 B, n-Heptan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1760 - 66 (x_1 - x_2)]$
 C, n-Oktan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1800 + 74 (x_1 - x_2) + 405 (x_1 - x_2)^2]$
 D, n-Nonan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1840 + 67 (x_1 - x_2)]$
 E, n-Dekan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1880 + 210 (x_1 - x_2) + 384 (x_1 - x_2)^2]$
 F, n-Undekan: $H_{1,2} = x_1 x_2 [1960 - 289 (x_1 - x_2) + 345 (x_1 - x_2)^2]$

In jeder Messreihe wurde zur vorbereiteten Mischung von zwei Komponenten die reine dritte Komponente hinzugegeben. Die entsprechenden Zusammensetzungen der im Ergebnis erhaltenen Mischungen wurden so gewählt, dass sie auf Geraden lagen, die parallel zu der Geraden verlaufen die Essigsäure mit Pyridin im Gibbs'schen Dreieck verbindet. Dieses

Verfahren ermöglichte es, nach einer rechnerischen Bearbeitung der Messergebnisse eine Reihe von Querschnitten zu erhalten, auf denen sich die Gestalt der Kurven der Mischungswärme deutlich erkennen liess.

Für jedes System wurden etwa 60 Messungen ausgeführt. Obwohl die binären Gemische, die aus Essigsäure, Pyridin-n-Hexan und n-Heptan gebildet werden können, in der Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, homogen sind, wurde bei den zwei untersuchten ternären Mischungen eine im Innern des Konzentrationsdreiecks sich befindende geschlossene Mischungslücke festgestellt. Sie wurde für die beiden Systeme in einer speziellen Untersuchung bestimmt.

Auf Grund des Verlaufs von molaren Mischungswärmen der binären Gemische konnte vorausgesehen werden, dass die Fläche der Wärmen im ternären System in zwei Gebiete zerlegt wird, von denen das eine alle exothermen und das andere alle endothermen Mischungen umfasst. Die Trennungslinie zwischen diesen Gebieten wird vom Autor als "athermale Linie" bezeichnet. Sie entspricht denjenigen Zusammensetzungen, für welche die Mischungswärme zu Null tendiert.

Eine andere charakteristische Linie wird durch die Punktmenge bestimmt, deren Vertreter maximalen Mischungswärmen auf den Querschnitten entsprechen, die parallel zum System Pyridin-Essigsäure verlaufen. Geometrisch verhält sie sich ähnlich wie die sogenannte Scheitellinie, die auf der Fläche der Siedetemperaturen von Sattelazeotropen definiert ist.

Die Scheitellinie der Mischungswärmen beginnt im Maximum des Systems Pyridin-Essigsäure und verläuft in einem leicht gekrümmten Bogen durch das exotherme Gebiet bis zur Mischungslücke (*Abb. 4*). Von der anderen Seite aus der Lücke tretend durchkreuzt sie die athermale Linie und endet schliesslich im Punkt, der dem reinen n-Hexan entspricht. Es wurde festgestellt, dass die Scheitellinie ein eigenes Minimum im Punkt A hat, für den die Mischungswärme -18 cal/Mol beträgt und dessen Koordinaten der Zusammensetzung 0,92 n-Hexan, 0,04 Pyridin, 0,04 Essigsäure entsprechen.

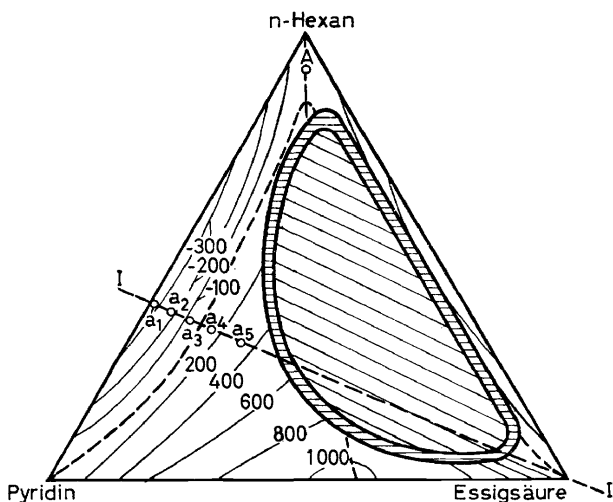


Abb. 4. Die Mischungswärmen in dem System: Pyridin-Essigsäure-n-Hexan.

Die Anwendbarkeit der von C. C. Tsa'o und J. M. Smith angegebenen Formel für Mischungswärmen⁷

$$\Delta H_{1,2,3} = \frac{x_2}{x_2 + x_3} \Delta H_{1,2} + \frac{x_2}{x_2 + x_3} \Delta H_{1,3} + (1 - x_1) \Delta H_{2,3}$$

wurde geprüft. Eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten wurde nicht festgestellt. Sie betragen z.B. für den Querschnitt I-I (Abb. 4):

Zusammensetzung	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅
– ΔH berechnet	– 311	– 174	– 82	4	170
– ΔH gemessen	– 307	– 154	– 10	120	340

Das gleichfalls untersuchte ternäre System Essigsäure–Pyridin–n-Heptan weist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem bereits besprochenen auf in Bezug auf die charakteristischen Linien (Abb. 5). Die der Untersuchung zugängliche Fläche ist hier noch kleiner infolge der Ausbreitung der Mischungslücke. Der Betrag des Minimums auf der Scheitellinie im A-Punkt war –20 cal/Mol, seine Zusammensetzungskordinaten 0,91 n-Heptan, 0,05 Pyridin und 0,04 Essigsäure.

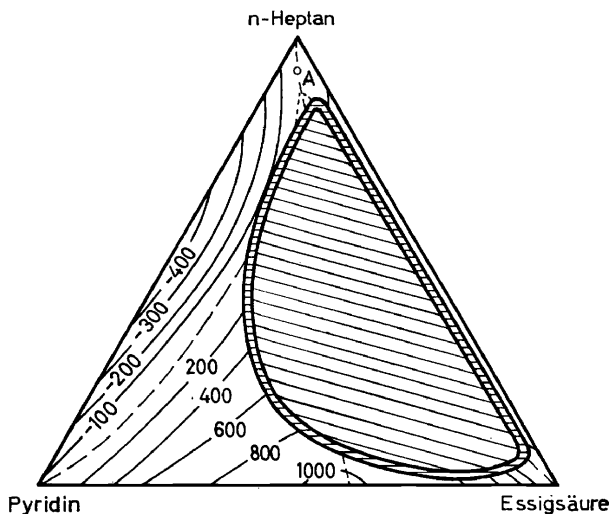


Abb. 5. Die Mischungswärmen in dem System: Pyridin–Essigsäure–n-Heptan

Die Ergebnisse der besprochenen Arbeit wurden in den unter der Leitung von W. Świątosławski ausgeführten theoretischen Untersuchungen ausgenutzt, die eine Klärung der Erscheinung der Sattellazetrope zum Ziel hatten.

In weiterer Fortsetzung der thermochemischen Untersuchungen über flüssige binäre und ternäre Gemische wird eine Arbeit über spezifische Wärmen von Mischungen Pyridin–Essigsäure–n-Paraffine bald zum Abschluss gelangen.

Literatur

- ¹ N. A. Pušin, A. V. Fedjuškin und B. Krgovič. *Bull. Soc. Chim., Belgrade*, **11**, 12 (1947)
- ² J. A. Gardner. *Ber. deut. chem. Ges.*, **23**, 1587 (1890)
- ³ J. Zawidzki. *Z. physik. Chem.*, **35**, 129 (1900)
- ⁴ A. C. Naumova. *Zhur. Obshchei Khim.*, **19**, 1222 (1949)
- ⁵ O. Redlich und A. T. Kister. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 342 (1948)
- ⁶ G. Scatchard und C. L. Raymond. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938)
- ⁷ C. C. Tsao und J. M. Smith. *Appl. Thermodynamics*, **49**, 107 (1953)