

Exzessenthalpien isomerer Kohlenwasserstoffe ver-
schiedener Kettenlängen mit Cyclohexan (c - C₆)

von A. Heintz und R. N. Lichtenthaler

Es wird ein isotherm arbeitendes Strömungskalorimeter vorge-
stellt, mit dem Präzisionsmessungen im Temperaturbereich von
+5 bis +60° C möglich sind. Das Gerät ging aus einem Titrations-
kalorimeter (Tronac) hervor, bei dem der Titrationseinsatz
durch einen selbstgebauten Strömungseinsatz ausgetauscht wurde.
Die molaren Exzessenthalpien' der n - Alkane C₆ bis C₁₂ und C₁₆
sowie die von verzweigten Isomeren von C₇, C₁₀, C₁₂ und C₁₆ mit
Cyclohexan werden bei 25° C und 40° C ermittelt. Dabei ergab sich
mit teilweise vorhandenen Literaturdaten bei 25° C gute Überein-
stimmung.

Die Exzessenthalpien sind durchweg endotherm und nehmen mit
steigender Temperatur ab. Die Werte für die verzweigten Alkane
sind teilweise erheblich kleiner als die der isomeren n - Alkane.
Insbesondere zeigen die Mischungsenthalpien der vorzweigten
Isomere gegenüber den unverzweigten ab C₁₀ nur noch eine schwache
Temperaturabhängigkeit.

Die Ergebnisse können nicht durch die unterschiedlichen Endgrup-
peneffekte der Isomere erklärt werden. Sie geben vielmehr einen
Hinweis darauf, daß bei den längerkettigen n - Alkanen energie-
tisch stabilisierte Ordnungsstrukturen vorliegen. Diese Ordnungs-
strukturen werden durch Zumischen von C - C₆ zerstört bzw. sind
bei höherer Temperatur zum größten Teil schon vor dem Mischen
abgebaut. Bei allen Mischungen lassen sich zur Beschreibung der
Meßwerte Redlich - Kister - Ansätze verwenden.