

COMUNICACION

COMMUNICATION

ESTUDIO REFRACTARIO DE LAS MEZCLAS
CICLOHEXANO-ISOMEROS DEL *n*-HEXANOLREFRACTOMETRIC STUDIES OF CYCLOHEXANE-ISOMERS
OF *n*-HEXANOL MIXTURES

JUAN ORTEGA, JOSE S. MATOS

*Cátedra de Termodinámica y Fisicoquímica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Las Palmas. Islas Canarias. España.***Resumen**

A una longitud de onda de 5893 Å, entre 20 y 45°C, se determinan los índices de refracción de los sistemas binarios siguientes: ciclohexano + (1-hexanol, 3-metil 3-pentanol, 3-metil 2-pentanol y 2-metil 1-pentanol) a presión atmosférica. El tratamiento de los datos experimentales, se realizó mediante una ecuación empírica cuyos parámetros fueron determinados por optimización.

Introducción

El índice de refracción es una de las propiedades ópticas que pueden utilizarse para estudiar las interacciones moleculares de pequeño alcance de las sustancias, en sus diferentes estados de agregación. Nos hemos trazado una línea de trabajo con el propósito de analizar la influencia que sobre esta magnitud presenta el hecho de la mezcla, así como las discrepancias de los valores de n_D con relación a la respectiva solución ideal. Se trata de observar las condiciones obtenidas sobre varios sistemas constituidos por el benceno, *n*-hexano y ciclohexano con algunos isómeros del hexanol, lo que permitirá atribuir la distinta cuantía de las interacciones entre el homomorfo del alcohol y el disolvente, de acuerdo con la naturaleza de éste.

No obstante, en este trabajo sólo se presentan los índices de refracción de los sistemas binarios formados por el ciclohexano y varios

Abstract

The refractive indices of the following binary systems: cyclohexane + (1-hexanol, 3-methyl 3-pentanol, 3-methyl 2-pentanol and 2-methyl 1-pentanol) are determined at a wavelength of 5893 Å, between 20 and 45°C, at atmospheric pressure. Experimental data were treated following an empirical equation, the parameters of which were determined by optimization.

Introduction

The refractive index is one of the optical properties which can be used to study the short-range molecular interactions of substances in their different stages of aggregation. In an attempt to analyze the influence of mixing on this magnitude, a research is being carried out by us, as well as the discrepancy of the n_D values in relations to the respective ideal solution. Our aim is analyzing the measurements obtained of several systems formed of benzene, *n*-hexane and cyclohexane with some isomers of hexanol, which will allow us to assign a level of interactions between the homomorphous of the alcohols and the solvent, according to the nature of the solvent.

However, in this paper, only the refractive indices of the binary systems formed by cyclohexane and several hexanol isomers, at differ-

isómeros del hexanol a distintas temperaturas. Los valores experimentales obtenidos se trataron matemáticamente mediante una ecuación ya empleada en otros trabajos por Ocón y col. (1981) y Ortega y col. (1982a), efectuándose una correlación del tipo $n_D = f(x, t)$ que permita la reproducción de los datos, conocidas su concentración y temperatura.

Sección experimental

Los productos utilizados para nuestras experiencias, eran todos de la casa Fluka, calidad "puriss" y "puriss p.a.". No obstante, los alcoholes fueron desecados y rectificados tres veces en una columna de rectificación con una altura equivalente a 52 platos teóricos. Como índices de pureza, se anotaron la temperatura de ebullición, densidad e índice de refracción, cuya comparación con los de la bibliografía, indicó una excelente calidad. Asimismo, la pureza de los alcoholes fue también contrastada mediante un cromatógrafo de gases HP-5830A, dando un valor superior al 99,8% en volumen para todos ellos. El ciclohexano fue empleado tal y como se recibió, con una pureza superior al 99,5% en vol.

La preparación de las mezclas binarias, ciclohexano + isómeros del hexanol, se efectuó en una balanza Mettler H 10 cuya precisión era de $\pm 0,0001$ g.

Los índices de refracción se midieron a través de un refractómetro Bausch & Lomb, modelo 3L, capaz de precisar hasta $\pm 0,0001$ unidades de índice de refracción. Para mantener constante la temperatura del prisma, se empleó un baño termostático con la correspondiente circulación de agua a través del refractómetro, controlada en $\pm 0,05^\circ\text{C}$, y realizándose todas las determinaciones a una longitud de onda de 5893 Å para la línea D del sodio.

Los n_D , tanto de los compuestos puros como de sus mezclas binarias, se determinaron en todo el rango de composición, de cinco en cinco grados, entre los 20 y 45°C.

Resultados

Las mediciones de los índices de refracción de las sustancias puras, arrojaron los resultados que aparecen en las seis primeras columnas de la tabla I conjuntamente con valores publicados

ent temperatures, are presented. Experimental values obtained were treated mathematically by an equation used in other work by Ocón et al. (1981) and Ortega et al. (1982a), having using a correlation of the type $n_D = f(x, t)$ which permits data reproduction, once their concentration and temperature are known.

Experimental section

The products used for our experiments were all supplied by Fluka, "puriss" and "puriss p.a." qualities. However, the alcohols were taken to dryness and rectified three times on a rectification column with a height equivalent to 52 theoretic plates. As purity indices, note was taken of the boiling-point temperature, density and refractive index, the comparison of which with those in the literature denoted an excellent quality. In the same way, the purity of the alcohols was also compared by means of gas-chromatograph on a HP-5830A, giving a value above 99,8% in volume for each. The cyclohexane was used in which it was acquired, with a purity of 99,5% in vol.

The preparation of the binary mixtures of cyclohexane+hexanol isomers was carried out on a Mettler balance H 10 with a precision of ± 0.0001 g.

The refractive indices were determined with a Bausch & Lomb refractometer, model 3L, capable of measuring within ± 0.0001 refractive index units. In order to maintain the prism at a constant temperature, a thermostatic bath was used with the corresponding current of water circulating through the refractometer controlled at $\pm 0.05^\circ\text{C}$ and all data were established at a wavelength of 5893 Å for the sodium D-line.

n_D values, both for the pure components and their binary mixtures, between 20 and 45°C and at intervals of five degrees, were determined in all range of composition.

Results

The results of the refractive indices of the pure compounds are shown in the first six columns in table I as well as the data published by other authors. A linear correlation like the

TABLA I.— *Indices de refracción de los compuestos puros en función de la temperatura y parámetros de ajuste de la ecuación $n_D = a + b \cdot t$*

TABLE I.— *Refractive indices of pure compounds as a function of temperature and fitting parameters of equation $n_D = a + b \cdot t$*

Compuesto (Compound)	n_D						a	- b.10 ⁴ , °C
	20	25	30	35	40	45		
ciclohexano (cyclohexane)								
este trabajo (this work)	1,4262	1,4235	1,4206	1,4180	1,4153	1,4123	1,4373	5,5
Riddick (1970)	1,4262	1,4235						
Weast (1981)	1,4266							
Timmermans (1965)	1,4262	1,4233	1,4210					
1-hexanol								
este trabajo (this work)	1,4177	1,4157	1,4138	1,4119	1,4098	1,4079	1,4255	3,9
Riddick (1970)	1,4181	1,4161						
Weast (1981)	1,4178							
Ortega (1982)	1,4172	1,4157	1,4137	1,4114	1,4098	1,4078		
2-metil 1-pentanol (2-methyl 1-pentanol)								
este trabajo (this work)	1,4178	1,4158	1,4138	1,4118	1,4098	1,4076	1,4260	4,1
Weast (1981)	1,4182							
Riddick (1970)	1,4190	1,4172						
3-metil 3-pentanol (3-methyl 3-pentanol)								
este trabajo (this work)	1,4177	1,4154	1,4130	1,4107	1,4083	1,4057	1,4273	4,8
Weast (1981)	1,4186							
3-metil 2-pentanol (3-methyl 2-pentanol)								
este trabajo (this work)	1,4205	1,4183	1,4160	1,4139	1,4116	1,4092	1,4295	4,5
Weast (1981)	1,4182							

por otros autores. Con las parejas de valores (t, n_D) se efectuó una correlación lineal del tipo

equation (1) was used between the pairs of values (t, n_D),

$$n_D = a + b \cdot t \quad (1)$$

cuya representación aparece en la figura 1. El ajuste de los valores, realizados por mínimos cuadrados, dio lugar a los parámetros que aparecen en las dos últimas columnas de la tabla citada anteriormente, siendo la bondad del ajuste superior a 0,99 para todos los casos.

La correlación de los índices de refracción absolutos para las mezclas ciclohexano + isómeros del hexanol, se realizó mediante una ecuación ya empleada por Ortega (1982a) en otros trabajos:

the representation of which is shown in figure 1. From fitting of the values calculated by means of a least-squares method the parameters shown in two last column of the table I were obtained, being the fitting-goodness higher than 0.99 for all cases.

Correlation of the absolute refractive indices for the mixtures cyclohexane + hexanol isomers was carried out by an expression used in earlier papers by Ortega (1982a).

$$n_D = n_{D_1} \cdot x + n_{D_2} \cdot (1 - x) + C [Z(1 - Z)]^b \quad (2)$$

donde

where

$$Z = \frac{x}{x + R(1 - x)} \quad (3)$$

Con el fin de reproducir el número de parámetros de la ecuación (2) se fijó $b = 1$, a pesar de lo cual las correlaciones obtenidas fueron excelentes. Para el tratamiento de los datos experimentales, se utilizó un procedimiento de optimización de R y C para cada uno de los sistemas, efectuándose los cálculos en un ordenador de mesa HP-85.

Los parámetros de ajuste de la ecuación (2) junto con las desviaciones medias entre los datos experimentales y estimados a través de dicha ecuación, se dan en la tabla II. Las figuras 2, 3, 4 y 5 muestran los puntos experimentales de los índices de refracción frente a la fracción molar del respectivo alcohol y las curvas teóricas trazadas empleando la ecuación (2). En dichas gráficas se observa claramente que las mezclas presentan una discrepancia negati-

In order to reduce the number of parameters of equation (2), $b = 1$ was fixed in spite of which, correlations obtained were excellent. To process the experimental data, an optimization method for R and C parameters was used for each system. Calculation were performed by personal computer HP-85.

The adjustment coefficients of equation (2) are presented in table II together with the mean deviations between the experimental data and those estimated by means of the said equation. Figures 2, 3, 4 and 5 give the experimental points of the refractive indices against the molar fraction of the respective alcohol and the theoretical curves drawn according to the above mentioned equation. It is clearly observed in the same graphs that the mixtures present a

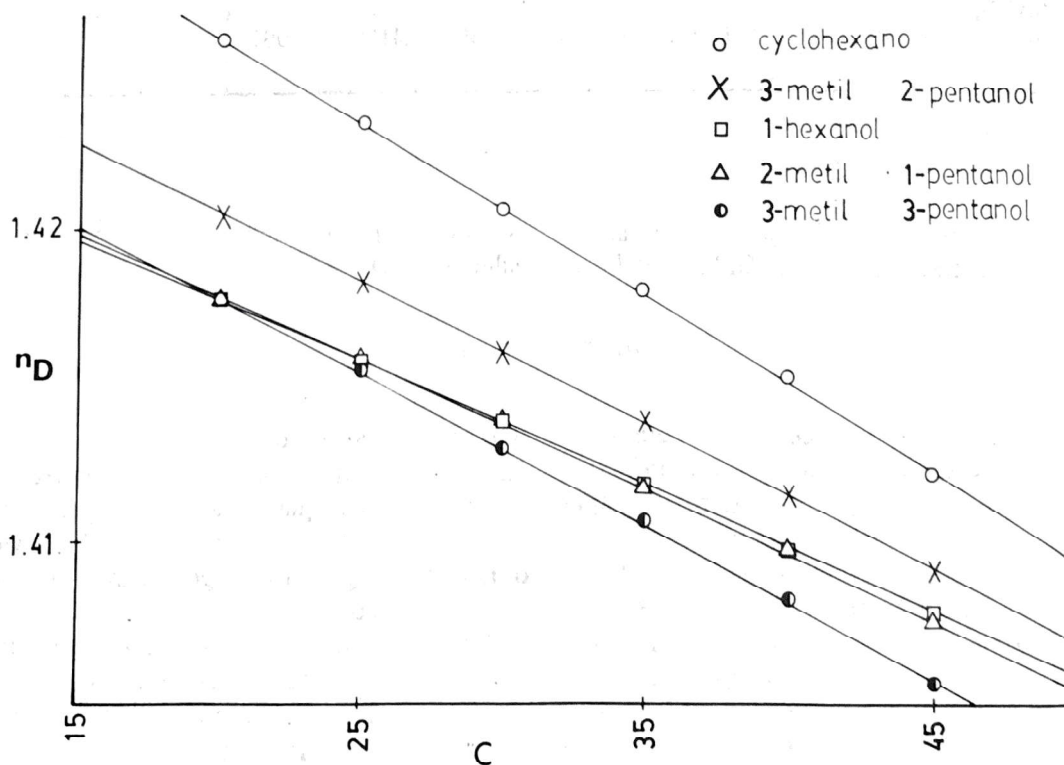


Fig. 1.- Índices de refracción de los compuestos puros en función de la temperatura. (Refractive indices for the pure compounds versus temperature).

TABLA II. - *Parámetros de la ecuación (2).*

TABLE II. - *Parameters of equation (2).*

Sistema (System)	Parámetro (Parameter)	20	25	30	35	40	45
2-metil 1-pentanol + + ciclohexano (2-methyl 1-pentanol + cyclohexane)	R	0,635	0,585	0,644	0,627	0,646	0,644
	- C. 10 ²	1,01	1,02	1,00	1,07	1,22	1,15
	\bar{s} . 10 ⁴	0,9	0,8	0,8	1,1	2,3	1,8
3-metil 2-pentanol + + ciclohexano (3 methyl 2-pentanol + cyclohexane)	R	0,825	0,738	0,689	0,680	0,613	0,625
	- C. 10 ²	1,09	1,15	1,11	1,21	1,28	1,22
	\bar{s} . 10 ⁴	0,5	0,9	0,7	0,8	1,6	1,1
1-hexanol + + ciclohexano (1 hexanol + cyclohexane)	R	0,591	0,557	0,623	0,591	0,544	0,589
	- C. 10 ²	0,87	0,87	0,86	0,94	0,93	0,94
	\bar{s} . 10 ⁴	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,9
3-metil 3-pentanol + + ciclohexano (3 methyl 3-pentanol + cyclohexane)	R	0,800	0,655	0,642	0,575	0,580	0,573
	- C. 10 ²	1,06	1,14	1,06	1,16	1,35	1,29
	\bar{s} . 10 ⁴	1,6	1,2	0,7	1,0	1,8	1,0

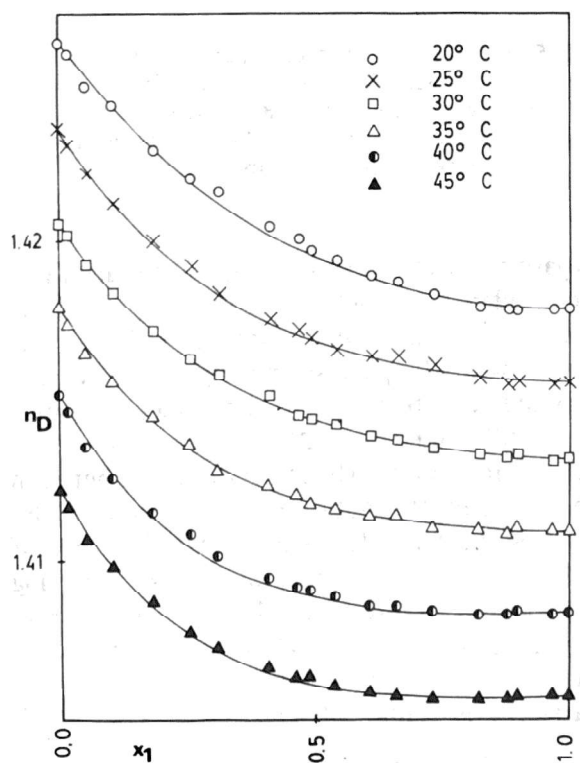


Fig. 2.- Índices de refracción para el sistema 1-hexanol (1) + ciclohexano (2) a diferentes temperaturas. (Refractive indices for the 1-hexanol (1) + cyclohexane (2) system at several temperatures).

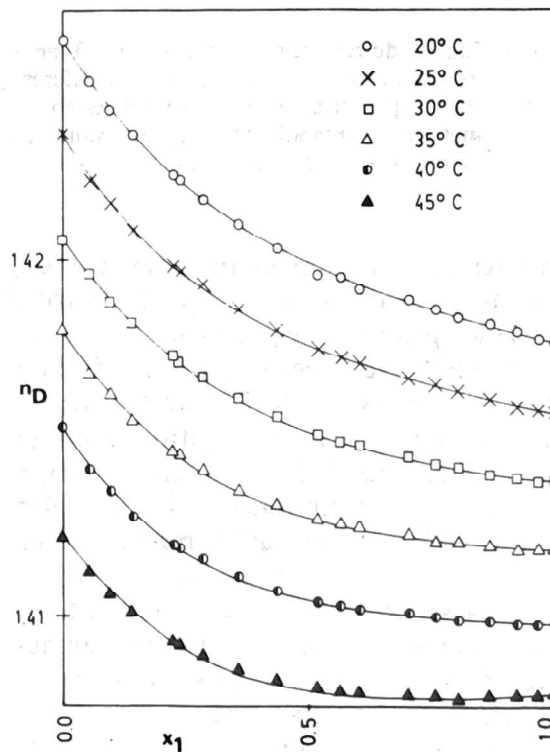


Fig. 3.- Índices de refracción para el sistema 3-metil 2-pentanol (1) + ciclohexano (2) a diferentes temperaturas. (Refractive indices for 3-methyl 2-pentanol (1) + cyclohexane (2) system at several temperatures).

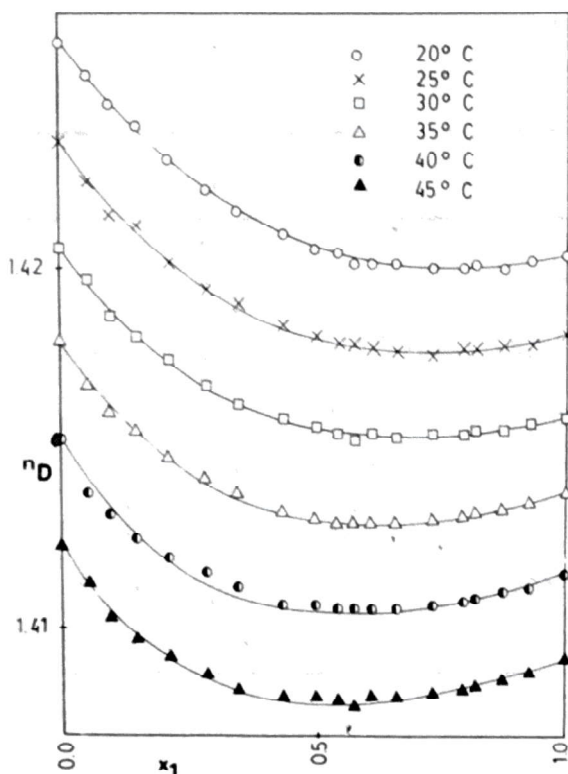


Fig. 4.— Índices de refracción para el sistema 3-metil 3-pentanol (1) + ciclohexano (2) a diferentes temperaturas. (Refractive indices for 3-methyl 3-pentanol (1) + cyclohexane (2) system at several temperatures).

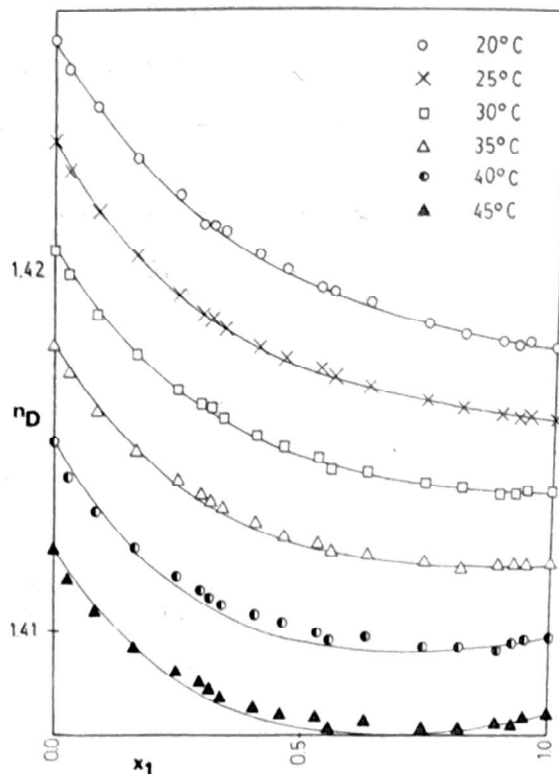


Fig. 5.— Índices de refracción para el sistema 2-metil 1-pentanol (1) + ciclohexano (2) a diferentes temperaturas. (Refractive indices for 2-methyl 1-pentanol (1) + cyclohexane (2) system at several temperatures).

va con respecto al índice de refracción teórico, quedando sus valores por debajo de la recta que une los puntos correspondientes a los compuestos puros que integran la mezcla. Debido a esto, los valores del coeficiente "C" (ecuación (2)), serán igualmente negativos como se muestra en la tabla II. Las desviaciones medias entre los datos experimentales y los evaluados por la ecuación (2) dan, para la mayoría de los casos, una excelente correlación, lo cual demuestra la validez del método utilizado. Si se desean comparar los índices de refracción absolutos de los sistemas ciclohexano + isómeros del hexanol se encuentra, entre los 20 y 35°C, la siguiente variación: 3-metil 2-pentanol > 1-hexanol > 2-metil 1-pentanol > 3-metil 3-pentanol; sin embargo, a 40 y 45°C los valores del 1-hexanol son superiores al resto pero sólo a concentraciones inferiores a 0,5, ya que para fracciones molares superiores sigue manteniéndose lo anterior.

Para obtener una ecuación que permita reproducir los índices de refracción absolutos pa-

negative discrepancy with regard to the theoretical index of refraction, its values lying under the straight line which joins the points corresponding to the pure substances making up the mixture. For this reason, the values of coefficient "C", (equation (2)) are equally negative, as seen in table II. The mean deviation between the experimental data and those evaluated by way of equation (2) give, in the majority of cases, an excellent correlation, thus supporting the validity of the method. If the absolute refractive indices of the cyclohexane + isomers of hexanol systems are compared, the following variation is found between 20 and 35°C: 3-methyl 2-pentanol > 1-hexanol > 2-methyl 1-pentanol > 3-methyl 3-pentanol; however, at 40 and 45°C, the values for 1-hexanol are greater than the rest but only at concentration below 0.5, since for higher molar fractions the statement above still remains valid.

To obtain an equation which permit the absolute refractive indices for each system to

ra cada uno de los sistemas en función de la temperatura y composición, se incluyeron en la ecuación (2) los términos n_{D_1} y n_{D_2} como funciones lineales de la temperatura: $n_{D_i} = a_i + b_i \cdot t$, donde el subíndice corresponde a los compuestos puros que integran las mezclas en cada sistema.

Tomando R y C como valores promedios de los obtenidos anteriormente para cada sistema se consiguió una desviación media, entre 20 y 45°C, siempre inferior a $2 \cdot 10^{-4}$. Estos valores, que figuran en la tabla III junto con las desviaciones medias, demuestran la validez de la ecuación (2) que se ha utilizado para el ajuste de las superficies que constituyen el haz formado por los sistemas estudiados.

be reproduced as regard composition and temperature the terms n_{D_1} and n_{D_2} were introduced as a lineal function of temperature: $n_{D_i} = a_i + b_i \cdot t$, where the subindex corresponds to pure compounds of the mixture for each system.

Mean deviation, between 20 and 45°C, was invariably below $2 \cdot 10^{-4}$, taken R and C as an average values from obtained above for each system. Table III presents those values together with the mean deviation, which proves the validity of equation (2), used to fit the surfaces forming the bundle corresponding to the systems analyzed.

TABLA III.— Valores medios de los parámetros R y C de la ecuación (2) entre 20 y 45°C.

TABLE III. — Average values of parameters R and C of equation (2) between 20 and 45°C.

Sistema (System)	R	- C. 10 ²	$\bar{s} \cdot 10^4$
2-metil 1-pentanol + + ciclohexano (2-methyl 1-pentanol + cyclohexane)	0,639	1,00	1,1
3-metil 2-pentanol + + ciclohexano (3 methyl 2-pentanol + cyclohexane)	0,669	1,18	1,4
1-hexanol + + ciclohexano (1 hexanol + cyclohexane)	0,582	0,86	0,6
3-metil 3-pentanol + + ciclohexano (3 methyl 3-pentanol + cyclohexane)	0,605	1,10	1,7

Nomenclatura

coeficientes de la ecuación (1)
coeficiente de la ecuación (2)
número de puntos experimentales
índice de refracción
parámetro de la ecuación (3)
desviación media, $\bar{s} = \sum |n_D^{\text{exp}} - n_D^{\text{cal}}|/N$
temperatura, C
fracción molar

a, b coefficients of equation (1)
C coefficient of equation (2)
N number of experimental points
n_D refractive index
R parameter of equation (2)
 \bar{s} mean deviation, $\bar{s} = \sum |n_D^{\text{exp}} - n_D^{\text{cal}}|/N$
t temperature, °C
x mole fraction

Nomenclature

Referencias

- Alm, K.; Ciprian, M.: J. Chem. Eng. Data. 25: 100 (1980).
Ocón, J.; Ortega, J.: Rev. latinoam. ing. quím. quím. apl. 11: 131 (1981).
Ortega, J.: J. Chem. Eng. Data. 27: 312 (1982*b*).
Ortega, J.; Ramírez, D.: Rev. latinoam. ing. quím. quím. apl. 12: 161 (1982*a*).
Riddick, J. A.; Bunger, W. B.: "Organic Solvents", 3rd. ed., vol. II, Wiley-Interscience, New York (1970).
Timmermans, J.: "Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds", vol. II, Elsevier Publ., Co., New York (1965).
Weast, R. C.: "Handbook of Chemistry and Physics", 61th ed., C. R. C. Press (1980).

Recibido: Abril 22, 1983
Aceptado: Agosto 8, 1983

Received: April 22, 1983
Accepted: August, 8, 1983