

Über binäre flüssige Mischungen I.

Mischungswärmen, Volumseffekte und Zustandsdiagramme
von Chlorex mit Benzol und n-Alkylenzolen.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Sept. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Für eine umfassende Theorie der binären Mischungen, insbesondere für das molekulartheoretische Verständnis ihrer Eigenschaften, fehlt es noch in hohem Maße an Messungen, die an ganzen Verbindungsreihen von systematisch variiert Konstitution ausgeführt wurden. Speziell für die Mischungswärmen geht dies aus der neuesten Darstellung des gesamten bekannten Materials¹ deutlich hervor. Im Rahmen eines größeren, schon vor längerer Zeit von *L. Ebert* aufgestellten Programms wurden die wichtigsten Mischungseigenschaften einzelner Halogenäther bzw. Halogen-kohlenwasserstoffe mit bestimmten Kohlenwasserstoffgruppen systematisch gemessen, worüber in einer Reihe von Mitteilungen berichtet werden wird.

In dieser 1. Mitteilung ist *Chlorex* (β,β' -Dichlordiäthyläther) die gleichbleibende Komponente. Chlorex wird bekanntlich als selektives Lösungsmittel in der Mineralölindustrie verwendet, so daß die Ergebnisse auch eine gewisse technische Bedeutung haben dürften. Berichtet wird hier über die Mischungswärmen, spezifischen Wärmen und Dichten. Über die Brechungszahlen, Dielektrizitätskonstanten, Oberflächenspannungen und Zähigkeiten der gleichen Mischungen wird demnächst gemeinsam mit *R. Reiberger* berichtet werden.² Bei solchen Mischungen, bei denen Mischungslücken zu erwarten waren, wurden Zustandsdiagramme aufgenommen.

¹ *V. Taglieber*, Diss. Wien (1946).

² Vgl. Diss. Wien (1947).

Meßmethodik.

a) Das Mischungskalorimeter (Abb. 1).

Mit Rücksicht auf den Beginn dieser Arbeit im Frühjahr 1944 konnte nur ein einfaches isothermes Mischungskalorimeter gebaut werden. Es befindet sich im Luftthermostaten T . Als Kalorimetergefäß wurde ein nicht-verspiegelter Glasdewar (GD) verwendet, dessen schlanke Form die Verdampfung der Flüssigkeiten erschwert. Dank seiner Durchsichtigkeit kann man auch während der Messungen den Versuchsablauf (z. B. Reaktion, Trübung oder Entmischung der Flüssigkeiten) ständig verfolgen. Nachteil eines Glasgefäßes bleibt, daß die Temperatur des nicht benetzten Randes unsicher ist. Diese Unsicherheit wird durch empirische Bestimmung des Wasserwertes für verschiedene Füllhöhen und Temperaturen (Versuchstemperatur $\pm 5^\circ$) ausgeschaltet. Genaue Messungen sind nur unter denselben Versuchsbedingungen möglich, wir stellten daher immer 40-cem-Mischung bei einer Mischtemperatur von $21^\circ \text{C} \pm 1^\circ$ her.

Zur Temperaturmessung dienten zwei Beckmann-Thermometer (B), deren Meßbereiche (bei äußerlich gleicher Größe der Hg-Kugeln) $5,5^\circ$ oder 11° betrugen und die in die Mischung immer gleichtief eintauchten. Das jeweils verwendete Beckmann-Thermometer ist gegen das $0,1^\circ$ -Thermometer (TH) genau geeicht. An der Hauptrührerachse (R) befindet sich in halber Höhe der Thermometerskala ein kleiner Klopfen (KL), der an (B) gleichmäßig anschlägt. Zur Rührung wird ein der Bodenform des

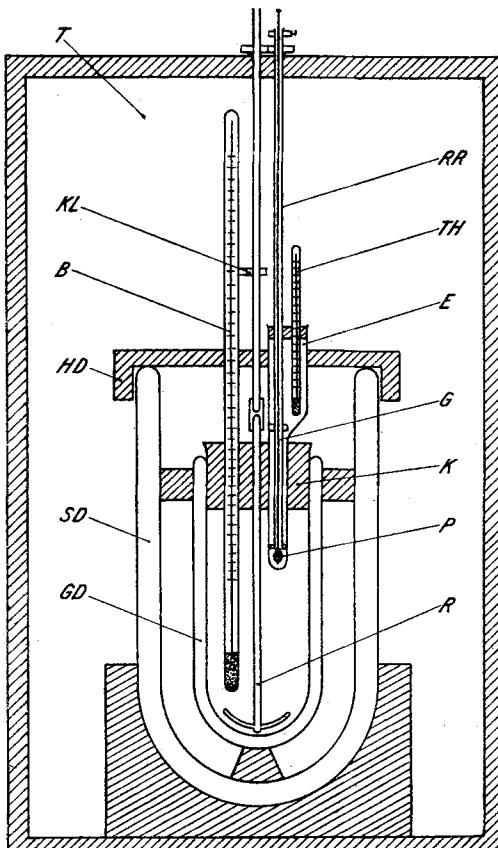


Abb. 1. Das Mischungskalorimeter.

Kalorimetergefäßes angepaßter Glaspropellerrührer (*R*) verwendet, dessen Geschwindigkeit reguliert werden kann (50 bis 200 Touren/Minute). Aus Vorversuchen mit gefärbten Flüssigkeiten ergab sich, daß bei einer Rührgeschwindigkeit von zirka 100 Touren/Minute vollkommene Durchmischung in höchstens 35 Sekunden erreicht ist. Das Kalorimetergefäß (*GD*) ist durch einen paraffinierten Kork (*K*) verschlossen. Dieser Kork (*K*) trägt das Beckmann-Thermometer (*B*), den Glaspropellerrührer (*R*) und die ausgebauchte zirka 25 ccm fassende Eprouvette (*E*). In (*E*) befindet sich die zum Mischen vorgesehene Menge der zweiten Flüssigkeit, weiters der auf einem Glasrohr aufgesetzte kleine Propellerrührer (*RR*), der durch eine Zahnradübersetzung mit dem Hauptrührer (*R*) verbunden ist, und schließlich das gegen (*B*) geeichte 0,1°-Thermometer (*TH*). In dem rotierenden Glasrohr ruht ein dieses nahezu ausfüllender Glasstab (*G*); er trägt am unteren Ende einen Glaspfropfen (*P*), mit dem der gesamte, äußerst dünne Boden von (*E*) durch einen kurzen Stoß, außerhalb des Luftthermostaten (*T*), leicht zertrümmert werden kann. Die Eprouvette (*E*) wird so tief in (*GD*) eingesetzt, daß sich nach dem Entstehen der 40-cm-Mischung der Rand des durchstoßenen Bodens knapp oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Dadurch wird erreicht, daß die sich am Rand des zertrümmerten Eprouvettenbodens sammelnden Tropfen durch die leicht bewegte Flüssigkeitsoberfläche mitgenommen werden. Das Gefäß (*GD*) steht in einem größeren versilberten Dewar mit Sichtstreifen (*SD*), und zwar überall von diesem gleichweit abstehend. Durch Bedecken dieses Zwischenraumes wird die Konvektion verringert. Zur Verminderung des Wärmeausgleiches durch die festen Teile wurde der innere Dewar (*GD*) auf einen Filzfuß gestellt und seitlich durch einen Korkring festgehalten. (*SD*) ist oben durch einen über den Rand gebogenen Holzdeckel (*HD*) abgeschlossen. Die Temperatur des Luftthermostaten (*T*) wird mit Hilfe einer zwischen der inneren und äußeren Thermostatenwand eingebauten Heizung zirka 0,5° C oberhalb der Temperatur der beiden zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten gehalten. Die vordere Doppelwand des Luftthermostaten hat zwei Glastüren, um den Mischungsvorgang verfolgen zu können.

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde in der versuchsfertigen Apparatur für 40-cm-Flüssigkeit durch Messung der Lösungswärme von KCl p. A. in Wasser bei 15, 20 und 25° C empirisch bestimmt. Da sich die gefundenen Werte innerhalb der zu erreichenden Meßgenauigkeit nicht merklich unterscheiden, wurde für den Wasserwert des Kalorimeters ein für allemal ein Mittelwert verwendet. Dieser beträgt je nach Verwendung der verschiedenen Gefäße und Thermometer 9,86 cal oder 13,11 cal.

Versuchsverlauf: Um beim Einmessen der beiden zu mischenden Flüssigkeiten einen möglichst kleinen Temperaturfehler zu machen, wird

einerseits die Raumtemperatur annähernd in der Höhe der Versuchstemperatur gehalten, anderseits werden die Flüssigkeiten in einem Wasserthermostaten vortemperiert. Die um zirka $0,5^\circ$ höhere Temperatur des Luftthermostaten verhindert jede Kondensation am Mantel. Die in größerer Menge anzuwendende Flüssigkeit wird mittels einer Bürette in das Kalorimetergefäß (*GD*) eingemessen; (*GD*) wird in den Dewar (*SD*) eingesetzt und die Rührung eingeschaltet. Die für die Eprouvette (*E*) vorgesehene Öffnung im Kork (*K*) wird durch einen Kork verschlossen. Nach zirka 30 Minuten hat sich die Flüssigkeit in (*GD*) vollkommen der Temperatur des Kalorimeters angeglichen; dann wird nur noch eine geringe gleichmäßige Temperatursteigerung ($0,005$ bis $0,010^\circ/\text{Minute}$, entsprechend der Rührwärme bei der jeweiligen Röhrgeschwindigkeit) beobachtet. Die Ablesung von (*B*) wird nun mit Hilfe der Eichtafel auf ihren Absolutwert umgerechnet. Jetzt wird (*E*) mit der eingemessenen Mischflüssigkeit in das Kalorimeter eingesetzt (*RR*) eingeschaltet und die eigentliche Messung begonnen. In Abständen von je einer Minute wird (*B*) abgelesen und der zugehörige Absolutwert mit der an (*TH*) abgelesenen Temperatur der Mischflüssigkeit in (*E*) verglichen (Vorperiode). Ist die Differenz von (*B*) und (*TH*) kleiner als $0,1^\circ$, so wird der Boden von (*E*) durchstoßen. Der Zeitpunkt des Mischns und die Mischtemperatur werden genau festgehalten. Nun wird (*B*) alle 15 Sekunden abgelesen, bis sich die Nachperiode deutlich zu erkennen gibt, während welcher wiederum nur jede Minute der Temperaturgang notiert wird.

Die Bestimmung des korrigierten Temperatureffektes ΔT_{korr} erfolgt durch das graphisch-rechnerische Verfahren der linearen Extrapolation bis zur Hälfte der beobachteten Temperaturänderung.³ Aus ΔT_{korr} , m der Masse der Mischung, c_p der spezifischen Wärme der Mischung, w dem Wasserwert des Kalorimeters und n_1 und n_2 den Molzahlen der Mischungskomponenten erhält man die Mischungswärme $\Delta H/\text{Mol}$ Mischung nach folgender Gleichung:

$$\Delta H = \frac{(m \cdot c_p + w) \cdot \Delta T_{\text{korr}}}{n_1 + n_2}.$$

Fehlerquellen: 1. Der hängenbleibende Tropfen (ca. $0,05 \text{ ccm}$) am durchstoßenen Eprouvettenboden bedeutet im Molenbruch etwa $0,001$, ist also belanglos.

2. Die Temperaturdifferenz vor der Vermischung ist $\leq 0,1^\circ$; dies bedeutet in ΔT eine Unsicherheit von wenigen tausendstel Graden.

Meßgenauigkeit: Kleinere Werte von ΔT als $0,05^\circ$ lassen sich mit Sicherheit nicht mehr reproduzieren. Da $(m \cdot c_p + w)$ zwischen 27 und 30 cal schwankt, $n_1 + n_2$ etwa $0,4$ ist, bedeutet dies eine Unsicherheit von $0,05 \cdot 30 / 0,4 \simeq 3,7 \text{ cal}$ in ΔH (cal/Mol).

³ A. Eucken, Handbuch der Experimental-Physik, Bd. VIII, S. 53.

b) Die Messung der spezifischen Wärme c_p der Mischung.

Diese Bestimmung wird mit Hilfe einer kleinen Kalorifere unmittelbar nach der Messung von ΔH durchgeführt. Der Wärmeumsatz Q einer Kaloriferübertragung wurde durch empirische Eichung (40 ccm reinstes Toluol und Anilin) festgelegt.

Der beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretende Temperatureffekt ΔT ist je nach der Konzentration der Mischung verschieden. Da nun c_p direkt nach der Messung von ΔT bestimmt wird, muß für jede Mischung eine Durchschnittstemperatur T_D ermittelt werden, die ihrerseits die Versuchstemperatur zur Messung der spezifischen Wärme darstellt. T_D berechnet sich aus der Mischtemperatur T und dem beim Mischen beobachteten Temperatureffekt ΔT_{beob} :

$$T_D = \frac{\Delta T_{\text{beob}}}{2} + T.$$

Offensichtlich sind T_D und T bei großem ΔT_{beob} sehr verschieden, was beachtet werden muß.

Versuchsverlauf: (E) wird nach Messung von ΔT herausgenommen und die Öffnung durch einen Kork verschlossen. Man wartet, bis die Mischung fast die Durchschnittstemperatur T_D erreicht hat, dann wird während 10 Minuten jede Minute T notiert (Vorperiode). Inzwischen wurde die Kalorifere in einem elektrisch geheizten Luftthermostaten auf die um 20° über der oberen Marke (60° C) liegende Temperatur gebracht. Ein — sonst oft empfohlenes — Erhitzen der Kalorifere im Wasserbad haben wir für unzweckmäßig gefunden. Die an der Luft gekühlte Kalorifere wird, sobald die obere Marke erreicht ist, rasch durch die entstöpselte Eprouvettenöffnung im Kork (K) in die Mischung eingetaucht, bei jedem Versuch bis genau zur selben Höhe. Der Zeitpunkt des Einsenkens der Kalorifere wird genau festgehalten. Um nun möglichst einwandfrei auch das Durchlaufen der unteren Marke (30° C) der Kalorifere feststellen zu können, befindet sich im Luftthermostaten hinter dem Umhüllungsdewar (SD) ein kleines Lämpchen, das nur solange eingeschaltet wird, bis der Hg-Meniskus die untere Kaloriferenmarke passiert hat. In diesem Augenblick wird die Kalorifere rasch aus der Mischung genommen und die Eprouvettenöffnung in (K) wieder verschlossen. (Blindversuche ergaben, daß das dauernd brennende Lämpchen bis zu 2 Minuten Brennzeit keine Wärmeeffekte im Kalorimeter verursacht. Da das Absinken des Hg-Meniskus in der Kalorifere von der oberen zur unteren Marke annähernd 0,5 Minuten dauert, entsteht also hierdurch kein Meßfehler.) Nach dem Entfernen der Kalorifere aus der Mischung wird alle 15 Sekunden die Temperaturänderung am Beckmann-Thermometer abgelesen. Gibt sich die Nachperiode deutlich zu erkennen, wird wieder 10 Minuten lang jede

Minute der Thermometerstand notiert. Die Berechnung des korrigierten Temperatureffektes ΔT_{korr} wird nach dem bereits angegebenen Verfahren durchgeführt.

Aus der Wärmemenge Q (s. o.), aus w und m (s. o.) und ΔT_{korr} berechnet sich die spezifische Wärme c_p der Mischung nach folgender Gleichung:

$$c_p = \frac{Q - w \cdot \Delta T_{\text{korr}}}{m \cdot \Delta T_{\text{korr}}}.$$

Fehlerquellen: 1. Der hauptsächlichste Fehler dieser Methode ist ein rein persönlicher, da es maßgeblichst darauf ankommt, daß einerseits beim Passieren des Hg-Meniskus durch die obere Kaloriferenmarke die Kalorifere selbst jedesmal möglichst genau bis zur selben Höhe in die Mischung eintaucht und daß andererseits beim Passieren der unteren Marke die Kalorifere raschest aus der Mischung gehoben wird.

2. Beim raschen Herausnehmen der Kalorifere aus der Mischung ist es, trotz Abschleuderns durch einen kurzen Stoß, nicht zu verhindern, daß ein Tropfen mit herausgenommen wird. Dieser Fehler ist im Vergleich zu 1. als sehr klein anzusprechen.

Meßgenauigkeit: Ein Vergleich der eigenen Werte der spezifischen Wärmen von reinen Flüssigkeiten mit denen, die mit Hilfe präziser elektrischer Methoden bestimmt wurden, zeigt, daß mit dieser einfachen Methode bei einiger Übung eine durchschnittliche Meßgenauigkeit von 0,7% erreicht werden kann.

e) Die Dichtemessung.

Die Dichten wurden in Sprenglerschen Pyknometern mit Schließkappen (Inhalt zirka 5 ccm) in einem Wasserthermostaten (Temperaturgenauigkeit: $20,000^\circ \text{C} \pm 0,015^\circ$) bestimmt.

Fehlerquellen: 1. Ein Wägefehler von 1 mg ergibt eine Abweichung im Wert der Dichte von zirka 0,02%.

2. Nicht vollkommen reproduzierbare Einstellung der beiden Menisken im Pyknometer. Versuchsweise wurde ein Meniskus absichtlich zirka 3 mm weiter im Inneren der Kapillare eingestellt. Der dadurch hervorgerufene Fehler beträgt maximal 0,02%.

3. Bei Mischungen mit sehr flüchtigen Komponenten können auch durch sehr vorsichtiges Ansaugen geringe Änderungen der Konzentration nicht vermieden werden. Die Größe dieses Fehlers ist quantitativ nicht erfaßbar.

Meßgenauigkeit: Unter Berücksichtigung der oben angeführten Fehlerquellen beträgt die Meßgenauigkeit 0,05%.

d) Die Aufnahme von Abkühlungskurven.

Hierzu diente eine von mir bereits an anderer Stelle⁴ in ihren Einzelheiten beschriebene Apparatur.

Meßgenauigkeit: Bis — 110° C: $\pm 0,2^\circ$; unterhalb — 110° C: $\pm 0,5^\circ$.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten
der verwendeten Reinstoffe.

Besonderer Wert wurde auf die Reinheit der zur Verwendung kommenden Substanzen gelegt, zumindest aber bei synthetisch selbsthergestellten organischen Substanzen auf genau definierte, stets gleichbleibende physikalische Konstanten.

Chlorex: Das käufliche technische Produkt der Fa. „Schuchardt“ wurde einmal destilliert, die Hauptfraktion (178° bis 179,3°) einer weiteren fraktionierten Destillation unterworfen: Sdp. 178,6°. Zur endgültigen Reinigung wurde im Vak. im Stickstoffstrom rektifiziert.

Die folgenden Werte der physikalischen Konstanten stellen Mittelwerte von 8 Chlorexfraktionen dar, die zu Mischungen verwendet wurden:

Mol.-Gew. 142,92; Sdp. 66,0°/11 mm; Schmp. —46,8° $\pm 0,2^\circ$; c_p^{20} 0,360 cal/g; d_{20}^{20} 1,2190 $\pm 0,0005$; n_D^{20} 1,45748 $\pm 0,00004$; ϵ^{20} 20,55 $\pm 0,04$ ($\lambda = 300$ m); γ^{20} 37,81 $\pm 0,10$ Dyn/cm; η^{20} 2,372 $\pm 0,005$ C. P.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von W. Trautvetter gefundenen Werten.⁵

Benzol: Das käufliche Produkt „Merck p. A.“ enthielt kein Thiophen (Indopheninreaktion), wurde über Na getrocknet und fraktioniert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

Toluol: Das käufliche Produkt „Merck p. A.“ wurde über Na getrocknet und fraktioniert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

Äthylbenzol: Das käufliche technische Produkt der „I. G. Farben“ wurde destilliert, die Hauptfraktion (Sdp. 135,9° bis 136,5°) über Na getrocknet und dann in einer Kolonne mit 20 ccm Greiner-Friedrichs Füllkörpern fraktioniert destilliert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

n-Propylbenzol, n-Butylbenzol, n-Hexylbenzol, n-Heptylbenzol, n-Octylbenzol: Sämtliche genannte n-Alkylbenzole wurden nach Fittig aus den entsprechenden n-Alkylbromiden, Brombenzol und Natrium in abs. Äther hergestellt.⁶ Die Hauptfraktion einer ersten Destillation des gewonnenen Rohproduktes wurde bei allen Kohlenwasserstoffen über Na getrocknet und schließlich in einer 20-cm-Kolonne mit Greiner-Friedrichs Füllkörpern bei normalem Druck oder bei den höheren Kw. im Vakuum sehr langsam und vorsichtig destilliert. Dies ist besonders wichtig, da

⁴ H. Tschamler, Mh. Chem. 78, 297 (1948).

⁵ W. Trautvetter, Diss. Wien, S. 12 (1941).

⁶ Weygand, Org. chem. Experimentierkunst, S. 478 (1938).

Tabelle 1. Physische Konstanten der verwendeten Reinstoffe bei 20,0° C.

	Molekulargewicht	Siedepunkt °C	Schmelzpunkt °C	d_{20}^{20}	η_D^{20}	γ^{20}	ϵ^{20}	η^{20} c. p.
Benzol	78,11	80,1°	+ 5,4°	0,8785	1,50091	28,84	2,29	0,642
Toluol	92,13	110,8°	— 95,5°	0,8635	1,49418	28,26	2,39	0,578
Aethylbenzol . . .	106,16	136,2°	— 93,7°	0,8673	1,49561	29,01	2,42	0,866
n-Propylbenzol . .	120,18	157,0—158,0°	— 103,0°	0,8633	1,49270	28,69	2,43	0,855
n-Butylbenzol . .	134,21	183,0°	— 98,5°	0,8672	1,49031	29,09	2,44	1,039
n-Butylbenzol * .	162,24	183,2°	— 96,7°	0,8626	1,49041	28,90	2,41	1,036
n-Hexylbenzol . .	176,27	95,5—96,0°	— 67,5°	0,8543	1,48444	29,47	2,30	1,655
n-Heptylbenzol . .	190,30	114,0—115,0°	— 67,5°	0,8509	1,48202	29,74	2,26	2,066
n-Octylbenzol . .		125,0°	— 39,0°	0,8519	1,48162	30,16	2,26	2,606

Monatshefte für Chemie, Bd. 79/2.

Tabelle 2. Die Mischungswärmen von Chlorex mit Benzol und den verschiedenen n-Alkylbrenzen.

Chlorex mit	Molenbrüche x Chlorex							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Benzol	+ 20,0	+ 29,2	+ 34,0	+ 34,1	+ 32,1	+ 29,2	+ 23,2	+ 17,5
Toluol	+ 21,3	+ 35,7	+ 46,0	+ 53,1	+ 54,3	+ 51,0	+ 43,8	+ 33,5
Aethylbenzol . . .	+ 38,0	+ 64,1	+ 82,5	+ 94,2	+ 97,1	+ 90,5	+ 76,5	+ 58,1
n-Propylbenzol . .	+ 54,5	+ 95,5	+ 120	+ 135	+ 139	+ 134	+ 121	+ 97,2
n-Butylbenzol . .	+ 60	+ 123	+ 163	+ 184	+ 192	+ 185	+ 167	+ 128
n-Hexylbenzol . .	+ 102	+ 190	+ 249	+ 290	+ 307	+ 302	+ 268	+ 208
n-Heptylbenzol . .	+ 108	+ 206	+ 282	+ 330	+ 348	+ 343	+ 304	+ 230
n-Octylbenzol . .	+ 112	+ 228	+ 309	+ 365	+ 391	+ 386	+ 346	+ 266

Die fetten Ziffern bedeuten die nach dem experimentell bestimmten Kurvenverlauf hinzugefügten extrapolierten Werte.

12

sich manche Nebenprodukte wegen naheliegender Siedepunkte nicht leicht abtrennen lassen. (Physikalische Konstanten siehe Tabelle 1.)

Wegen des großen Unterschiedes im Schmelzpunkt des n-Butylbenzols gegenüber dem einzigen in der Literatur bekannten Wert (Schmp. —81,2°)⁷ stellten wir aus einer kleinen Menge uns zur Verfügung stehenden n-Butyljodids ebenfalls nach Fittig n-Butylbenzol her. Seine physikalischen Konstanten sind in Tabelle 1 mit * bezeichnet. Der Schmelzpunkt ist nicht wesentlich verändert, zeigt jedoch, daß dieses zweite Produkt reiner als das zuerst verwendete ist. Diese Tatsache wird noch durch die gegenüber dem ersten n-Butylbenzol gefundene Dichte, die sich wesentlich

besser in die gesamte homologe Reihe einordnen läßt, unterstrichen.

Ich will es nicht verabsäumen, Herrn R. Reiberger, der die Darstellung der Stoffe, die Reinigungen und Messungen der physikalischen Konstanten durchführte, meinen Dank auszusprechen.

Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

Die in Abb. 2 eingezeichneten Kurven sind durch die Meßpunkte gelegt, während Tabelle 2

Abb. 2. Die Mischungswärmen von Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbzole.

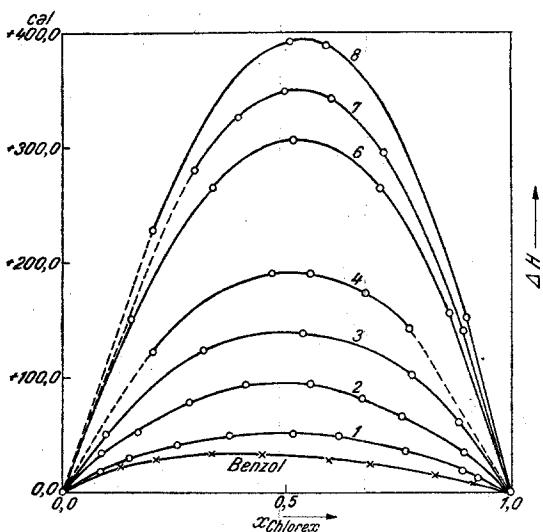
Werte enthält, die aus diesen Kurven für runde x -Werte entnommen wurden.

Abb. 2 zeigt, daß bei sämtlichen Systemen eine *endotherme* Mischungswärme (positiver Wärmebedarf) auftritt, also ΔH positiv ist.

Das System Chlorex-Benzol: Die Mischungswärmekurve dieses Systems ist auffallend unsymmetrisch und auch ihrer absoluten Größe nach ($\Delta H_{\max} = +34 \text{ cal}$, bei $x_1 = 0,37$) mit den folgenden Kurven nur schwer in Einklang zu bringen.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylbzole: Abb. 2 zeigt, daß 1. vom System Chlorex-Toluol an die endothermen Mischungswärmen von System zu System um fast genau denselben Energiebetrag (zirka 43 cal/Mol Mischung) zu nehmen und daß 2. die Lagen der ΔH_{\max} sich regelmäßig von kleineren zu größeren Chlorexkonzentrationen hin verschieben.

⁷ J. Timmermanns, B. V/2, 317 (1943).



ad 1. Da Messungen der Mischungswärmen an den Systemen Chlorex-n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan)⁸ das Auftreten sehr großer endothermer Werte (570 bis 590 cal/Mol Mischung) ergeben haben, war zu erwarten, daß besonders bei den langkettigen n-Alkylbenzolen in Mischungen mit Chlorex ebenfalls endotherme ΔH auftreten werden. Dies wird durch die Versuchsergebnisse vollauf bestätigt. Da weiters, wie später genauer ausgeführt wird, die genannten Chlorex-n-Paraffin-Mischungen in flüssiger Phase bedeutende Mischungslücken aufweisen, kann bei der von uns untersuchten Systemreihe von einer „Entmischungstendenz“ gesprochen werden.

ad 2. Das ΔH_{\max} des Systems Chlorex-Toluol liegt bei $x_1 = 0,47$ und verschiebt sich laufend bis $x_1 = 0,56$ beim System Chlorex-n-Oktylbenzol. Diese Verschiebung ist zu erwarten, da der Zusatz der einzelnen Kohlenwasserstoffe, deren Molekulargewichte sich von Kw. zu Kw. um 14,03 erhöhen, zu reinem Chlorex einen stärkeren Einfluß auf die Mischungswärmekurven ergeben müssen, als der Zusatz des immer gleichbleibenden Stoffes zu den verschiedenen reinen Kohlenwasserstoffen. In Abb. 2 ist dies besonders deutlich bei den Mischungen von Chlorex mit den Kohlenwasserstoffen, die die längsten normalen Seitenketten haben, zu sehen. Man wird diese Feststellung durch Anwendung von Rechnungsmethoden, die vor einigen Jahren von A. Musil ausgearbeitet wurden,⁹ auch mathematisch belegen können.

b) Die Molwärmen.

Den folgenden Überlegungen dient als Grundlage:

$$C_p(\text{exp}) = C_p(E) = c_p \cdot \bar{M}, \text{ wo } \bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \text{ ist.}$$

$$C_p(\text{add}) = C_p(A) = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}.$$

$$\Delta C_p = C_p(E) - C_p(A).$$

Da nach dem Kirchhoffschen Satz die Temperaturabhängigkeit einer Wärmetonung gleich der Differenz der Wärmekapazitäten der End- und Ausgangsstoffe ist, gibt ΔC_p den Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme ΔH wieder:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p.$$

Für das Vorzeichen von C_p als experimenteller Größe ist keinerlei Voraussage möglich. Nur wenn das Zustandsdiagramm eines binären Systems auf eine Mischungslücke hindeutet, wird $\Delta C_p < 0$ sein müssen. Es muß sich deshalb in einer homologen Reihebinärer Mischungen, die „Entmischungstendenz“ zeigt, diese Tatsache in den ΔC_p -Werten bereits abzeichnen.

In Abb. 3 sind die experimentell bestimmten, in Tabelle 3 die für runde x -Werte extrapolierten Ergebnisse wiedergegeben.

⁸ E. Schramke, Diplomarbeit Wien (1941).

⁹ Vgl. E. Schramke, Diss. Wien (1945).

Tabellen 3. Die spezifischen Wärmen c_p der untersuchten Systeme ($T = 20$ bis 22°C).

Chloren mit	Molenbruch x Chlorex							Versuchs- temp. °C
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	
Benzol	0,408	0,399	0,391	0,386	0,382	0,379	0,376	0,370
Toluol	0,411	0,406	0,400	0,396	0,391	0,386	0,381	0,377
Aethylbenzol	0,417	0,413	0,409	0,404	0,398	0,393	0,388	0,382
n-Propylbenzol	0,424	0,421	0,415	0,409	0,404	0,398	0,393	0,387
n-Butylbenzol	0,424	0,420	0,416	0,411	0,405	0,400	0,393	0,385
n-Hexylbenzol	0,432	0,428	0,423	0,418	0,412	0,407	0,400	0,392
n-Heptylbenzol	0,437	0,431	0,426	0,419	0,412	0,405	0,398	0,390
n-Octylbenzol	0,448	0,442	0,435	0,428	0,421	0,413	0,405	0,395

Tabelle 4. Die Dichten d_{30}^{20} der untersuchten Systeme.

Chloren mit	Molenbruch α Chlorex								1,0
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	
Benzol	0,878	0,923	0,963	1,003	1,038	1,074	1,106	1,138	1,166
Toluol	0,864	0,903	0,940	0,977	1,015	1,050	1,081	1,120	1,156
Aethylbenzol . . .	0,866	0,897	0,931	0,966	1,002	1,036	1,073	1,109	1,145
m-Propylbenzol . .	0,868	0,897	0,929	0,959	0,991	1,026	1,061	1,099	1,137
n-Butylbenzol . . .	0,867	0,892	0,920	0,950	0,980	1,015	1,050	1,088	1,130
n-Hexylbenzol . . .	0,854	0,875	0,900	0,925	0,955	0,990	1,025	1,065	1,110
n-Heptylbenzol . . .	0,850	0,863	0,893	0,919	0,944	0,980	1,017	1,058	1,102
n-Octylbenzol . . .	0,851	0,870	0,892	0,916	0,943	0,975	1,013	1,055	1,100

Die Molwärmen der reinen Kohlenwasserstoffe: Die reinen Kw. zeigen eine fast regelmäßige Zunahme der Molwärmen pro CH₂-Gruppe um zirka 6,43 cal. Dies steht in Einklang mit den von A. Schiff¹⁰ gefundenen Ergebnissen.

Die Molwärmen des Systems Chlorex-Benzol: Die experimentell bestimmten Molwärmen dieses Systems sind innerhalb der Meßgenauigkeit annähernd gleich den additiv aus den Molwärmen der Reinstoffe berechneten, also $\Delta C_p = 0$, so daß die Mischungswärme dieses Systems temperaturunabhängig ist.

Die Molwärmen der Systeme Chlorex-n-Alkylbenzole: Da die spezifischen Wärmen nur mit einer mittleren Genauigkeit von 0,7% bestimmt werden konnten, lassen sich keine quantitativen Werte für die

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen der einzelnen Systeme angeben, wohl aber die Richtungen der Abweichungen

und deren Veränderungen in allen Fällen vollkommen eindeutig übersehen. Alle gemessenen Molwärmen sämtlicher Systeme sind größer als die additiv berechneten Werte, so daß alle ΔC_p positives Vorzeichen haben. Während aber bei den ersten Systemen die $\Delta C_{p(\max)}$ zirka 1,5% ausmachen, betragen diese Werte bei den letzten Systemen nur mehr 0,5%. Dieses Ergebnis steht mit den am Anfang dieses Kapitels gemachten Überlegungen in vollster Übereinstimmung. Die „Entmischungstendenz“ dieser untersuchten Systemreihe baut sich auch in dieser Eigenschaft bereits vor.

c) Die Molvolumina und die bei den einzelnen Systemen auftretenden Volumseffekte.¹¹

Die entsprechenden Berechnungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. 234, 319 (1886).

¹¹ Dieses Kapitel wurde gemeinsam mit R. Reiberger durchgeführt und finden sich genauere Einzelheiten in dessen Diss. Wien (1947).

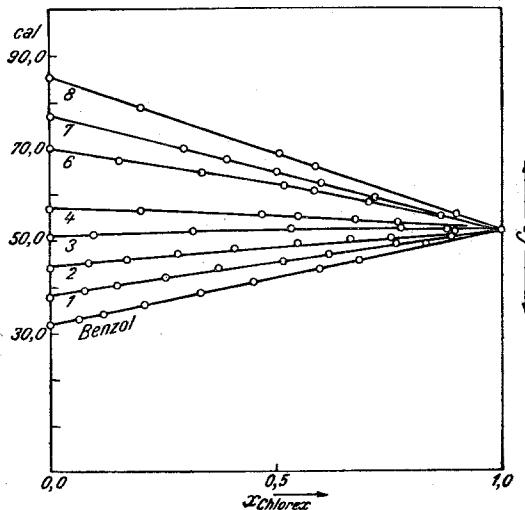


Abb. 3. Die Molwärmen der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbenzole.

$$V_{(\text{exp})} = \frac{\bar{M}}{d}, \text{ wo } \bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \text{ ist.}$$

$$V_{(\text{add})} = x_1 V_1 + x_2 V_2.$$

$$\Delta V = V_{(\text{exp})} - V_{(\text{add})}.$$

Die Molvolumina der reinen Kohlenwasserstoffe: Unsere Messungen zeigen zwischen Benzol und Toluol eine maximale Differenz des Molvolumens (17,77 ccm) und zwischen Toluol und Äthylbenzol eine minimale (15,75 ccm).

Bei den folgenden Kohlenwasserstoffen ergibt sich eine durchschnittliche Zunahme des Molvolumens pro CH_2 -Gruppe um zirka 16,80 ccm. Die bisher gemessenen Dichten des Toluols weisen nun je nach dem Präparat sehr starke Differenzen auf.¹² Wäre die wahre Dichte von Toluol nur 0,5% höher als der jetzige Mittelwert, so würde schon vom Toluol an eine den folgenden Kohlenwasserstoffen entsprechende Differenz des Molvolumens je CH_2 -Gruppe resultieren,

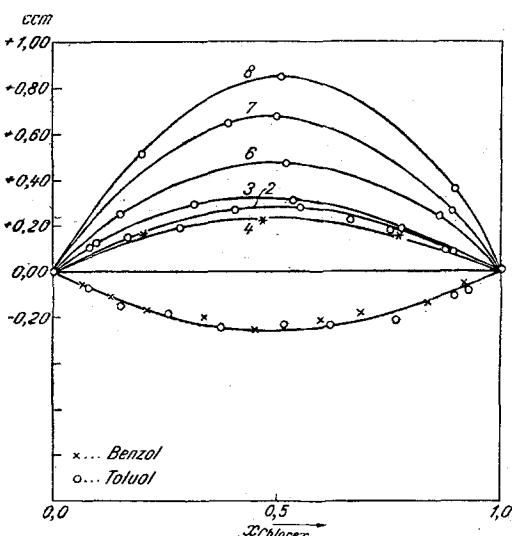


Abb. 4. Die Volumeffekte ΔV der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbenzele.

so daß dann nur zwischen Benzol und Toluol ein abnormer Unterschied auftrate. Dabei ist aber grundsätzlich zu beachten, daß diesen Überlegungen nur rein qualitativ eine Bedeutung beizumessen ist, da in quantitativer Hinsicht die Willkür in der Wahl der Vergleichstemperatur (20°C) — durch Benutzung des Erfahrungssatzes der übereinstimmenden Zustände — ausgeschaltet werden müßte.

Das System Chlorex-Benzol: Dieses System zeigt eine schwache Kontraktion ($\Delta V_{\max} = 0,24\%$). Die Erklärung hierfür ist wohl dadurch gegeben, daß sich die kleinen scheibenförmigen Benzolmoleküle zwischen die wesentlich größeren und andersgearteten Chlorexmoleküle einschieben können.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylbenzele: Das System Chlorex-Toluol zeigt eine kleine Kontraktion ($\Delta V_{\max} = 0,21\%$), die in der noch sehr dem Benzolmolekül ähnlichen Gestalt des Toluolmoleküls begründet ist. Die

¹² J. Timmermanns, B. V/2, 447 (1943).

drei folgenden Systeme (Äthylbenzol, n-Propylbenzol und n-Butylbenzol) ergeben bereits Dilatationen (siehe Abb. 4), die ihrer absoluten Größe nach fast gleich sind ($\Delta V_{\max} = 0,20\%, 0,24\%, 0,22\%$). Es scheint sich also die Molekülgestalt dieser drei Kohlenwasserstoffe nicht zu ändern. Dagegen nimmt die Dilatation bei den drei letzten Systemen (n-Hexylbenzol, n-Heptylbenzol und n-Oktylbenzol) laufend zu ($\Delta V_{\max} = 0,30\%, 0,44\%, 0,51\%$). Die normale, sich stets vergrößernde aliphatische Seitenkette ist wohl die Ursache dieser Veränderungen. Daß die absoluten Beträge verhältnismäßig gering sind, dürfte seinen Grund darin haben, daß durch fortschreitende Parallelagerung der Seitenketten¹³ günstig gepackte Molekülgebilde entstehen, die sich in ihrer Größe von denen des Chlorex nicht wesentlich unterscheiden.

d) Die Zustandsdiagramme.

Das System Chlorex-Benzol: Wie Abb. 5 zeigt, weist dieses System ein Eutektikum von der Zusammensetzung $x_1 = 0,71$ auf. Der von der Benzolseite ausgehende Ast ist leicht konvex, der von der Chlorexseite ausgehende leicht konkav gekrümmt. Die beiden Komponenten Chlorex und Benzol sind demnach im flüssigen Zustand unbegrenzt ineinander löslich, während im festen Zustand eine nur beschränkte Mischbarkeit der Komponenten auftritt. Mit Hilfe der Grenzwerte dieser Erstarrungskurven lassen sich die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und daraus wieder annähernd die molaren Schmelzwärmen L_F der beiden reinen Komponenten berechnen:

	T_F	E_0''	L_F
Benzol.....	278,6°	5,1°	2375 cal
Chlorex.....	226,5°	7,3°	2004 cal

Die für Benzol gefundenen Werte stimmen mit denen der Literatur sehr gut überein (bester Wert von $L_F = 2350$ cal), so daß auch die Chlorexwerte, die bisher unseres Wissens nicht bekannt sind, als zuverlässig angesehen werden können.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylenzole: Untersuchungen über die Lage der KLT an den Systemen Chlorex-n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan), die von *W. Trautvetter*⁵ durchgeführt wurden, ergaben, daß diese KLT nach obiger Reihenfolge der n-Paraffine bei $+11^\circ$, $+15,5^\circ$ und $+18^\circ$ C liegen. Da nun in der homologen Reihe der n-Alkylenzole bei fortschreitender Verlängerung der Seitenkette der vorerst aromatische Charakter des Gesamt moleküls laufend abnimmt, anderseits im selben Maße der aliphatische zunimmt, war es von vornherein nicht

¹³ *H. A. Stuart*, Molekülstruktur, S. 112 (1934).

von der Hand zu weisen, daß bei den langkettigsten der von uns untersuchten n-Alkylenzole in Mischungen mit Chlorex eine Mischungslücke

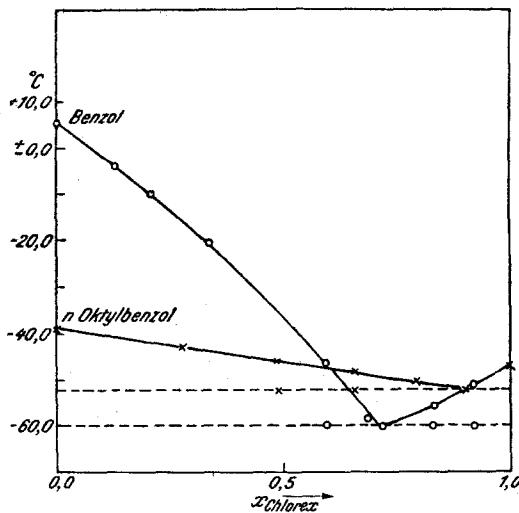


Abb. 5. Die Zustandsdiagramme der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Oktylbenzol.

im flüssigen Gebiet auftreten könnte. Wir haben deshalb das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-n-Oktylbenzol aufgenommen (siehe Abb. 5), fanden jedoch keine Mischungslücke, sondern ein Eutektikum

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Benzol.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkt	Eutektikum
Benzol	+ 5,4°	
0,129	- 4,2°	
0,210	- 9,8°	
0,336	- 20,6°	
0,594	- 47,1°	- 60,0°
0,686	- 58,4°	
0,714	- 58,7°	
0,833	- 55,5°	- 59,8°
0,917	- 51,3°	- 59,8°
Chlorex	- 46,7°	

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-n-Oktylbenzol.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkt	Eutektikum
n-Oktylbenzol	- 39,0°	
0,277	- 42,9°	
0,486	- 45,9°	- 52,4°
0,653	- 48,6°	- 52,3°
0,791	- 50,2°	
0,903	- 52,0°	- 52,3°
Chlorex	- 46,7°	

bei $x_1 = 0,90$. Die beiden Äste des Diagramms sind fast linear, der eutektische Punkt liegt verhältnismäßig hoch. Es ist allgemein damit aber gezeigt, daß sämtliche von uns untersuchten binären Mischungen in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar sind. Die Berechnung der molaren

Gefrierpunktniedrigungen E_0'' und molaren Schmelzwärmern L_F der beiden Reinstoffe ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,1°	2050 cal
n-Oktylbenzol	234,2°	2,9°	7160 cal

Dem Vorstand des I. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. *L. Ebert*, möchte ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes Interesse besonders danken.

Zusammenfassung.

Mit einem einfachen isothermen Kalorimeter werden Mischungswärmern und anschließend spezifische Wärmern mit Hilfe einer Kalorifere gemessen. Das System Chlorex-Benzol hat einen kleinen temperaturunabhängigen positiven Wärmebedarf und eine kleine Volumskontraktion. Das Zustandsdiagramm zeigt einen eutektischen Punkt. Auch alle Mischungswärmern der homologen Reihe Chlorex-n-Alkylbenzole sind endotherm, gegen x nahezu symmetrisch und nehmen in ihren ΔH_{\max} -Werten von System zu System um zirka 43 cal/Mol Mischung zu. Die Mischungswärmern sämtlicher Systeme haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, der sich aber bei den letzten Systemen deutlich verkleinert. Das System Chlorex-Toluol weist noch eine schwache Kontraktion auf, die sämtlichen anderen Systemen zeigen Dilatation. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-n-Oktylbenzol hat einen eutektischen Punkt; hier nach sind alle Systeme in der flüssigen Phase unbeschränkt mischbar. Aus den Zustandsdiagrammen werden die molaren Gefrierpunktniedrigungen und molaren Schmelzwärmern ermittelt.