

Über binäre flüssige Mischungen II.

Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme
von Chlorex mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.

Von
H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

*W. Trautvetter*¹ stellte als Ergebnis seiner Untersuchungen fest, daß der „Chlorepunkt“, der im Vergleich zum technisch allgemein verwendeten „Anilinpunkt“ wesentlich tiefer liegt, wegen seiner oft günstigeren Lage durchaus Beachtung verdient. Wir haben mit Chlorex als Mischungspartner daher zwei Systeme untersuchen können, die in ihrer flüssigen Phase Mischungslücken besitzen; wenn sie auch bei der von uns verwendeten Versuchstemperatur noch unbeschränkt löslich sind, nähern sie sich jedoch schon sehr stark der Entmischungsgrenze (KLT).

Meßmethodik. Die Messungen der Mischungswärmen, spezifischen Wärmen, Dichten und die Aufnahme der Abkühlungskurven wurden ebenso durchgeführt, wie dies bereits in der vorigen Mitteilung beschrieben worden ist.²

Reinigung und physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Chlorex: Reinigung und physikalische Konstanten wie bereits beschrieben.²

Cyclohexan: Das Produkt „*Merck puriss.*“ wurde über Na getrocknet und anschließend destilliert (Sdp. 80,6°). Hierauf wurde diese Hauptfraktion nach einer von *H. Klaproth*³ beschriebenen Methode gereinigt. Da die Hauptfraktion einen Schmp. +5,7° aufwies (gegenüber +6,4° als bestem Literaturwert), wurde mittels Eiskühlung eine grobe fraktionierte Kristallisation vorgenommen, und zwar so, daß unter kräftigem Rühren vier Fünftel der Substanzmenge zum Erstarren gebracht, der Rest abgegossen wurde. Bezuglich der nach neuerlicher Trocknung über

¹ Diss. Wien 1941.

² *H. Tschauder*, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

³ Nova acta Leop. 9, 253 (1940).

Na und fraktionierter Destillation erhaltenen physikalischen Konstanten vgl. Tab. 1.

Methylcyclohexan: Das Produkt der „Deutschen Hydrierwerke“ wurde über Na getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Physikalische Konstanten vgl. Tab. 1.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten von Cyclohexan und Methylcyclohexan.

	Cyclohexan	Methylcyclohexan
Mol.-Gew.	84,15	98,18
Sdp.	80,0°	100,3°
Schmp.	+6,2°	—126,0°
c_p^{20}	0,436 cal/g	0,443 cal/g
d_{20}^{20}	0,7781	0,7688
n_D^{20}	1,42647	1,42337
ϵ^{20}	2,00 ($\lambda = 300$ m)	2,00 ($\lambda = 300$ m)
γ^{20}	25,10 Dyn/cm	23,82 Dyn/cm
η^{20}	0,974 C. P.	0,724 C. P.

Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

Die in Abb. 1 eingezeichneten Kurven sind durch die Meßwerte gelegt, während Tab. 2 Werte enthält, die aus diesen Kurven für runde x-Werte entnommen wurden.

Tabelle 2. Die Mischungswärmen der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.

Chlorex mit	x_{Chlorex}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Cyclohexan ...	+248	+399	+492	+532	+523	+482	+410	+318	+180
Methylcyclohexan	+235	+385	+477	+507	+506	+480	+421	+327	+190

Aus Abb. 1 ersieht man, daß

a) bei beiden Systemen sehr große endotherme Mischungswärmen auftreten,

b) das System Chlorex-Cyclohexan einen etwas größeren positiven Wärmebedarf zeigt als das System Chlorex-Methylcyclohexan und

c) das Cyclohexansystem unsymmetrischer als das Methylcyclohexansystem ist und auch die Kurvenform im Bereich der ΔH_{\max} -Werte verschieden sind (Methylcyclohexansystem ist abgeplattet).

ad a) Da diese endothermen ΔH -Werte zu den höchsten gehören, die in der Literatur bekannt sind, weist dies wohl eindeutig darauf hin,

daß bei einer nur wenig tieferen Temperatur bereits eine Mischungslücke auftreten muß.

ad b) Dieses — dem Paar Benzol-Toluol widersprechende — Verhalten findet seine Begründung in der Tatsache, daß das Cyclohexanmolekül in flüssiger Phase in einer besonders reichen Formenmannigfaltigkeit vorliegt, die es in Mischungen mit Chlorex noch sperriger macht, als es seinem allgemeinen Verhalten als Naphthen entsprechen würde.

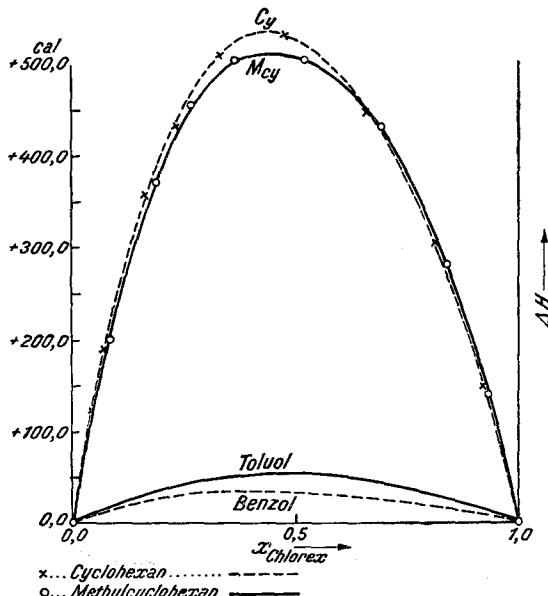


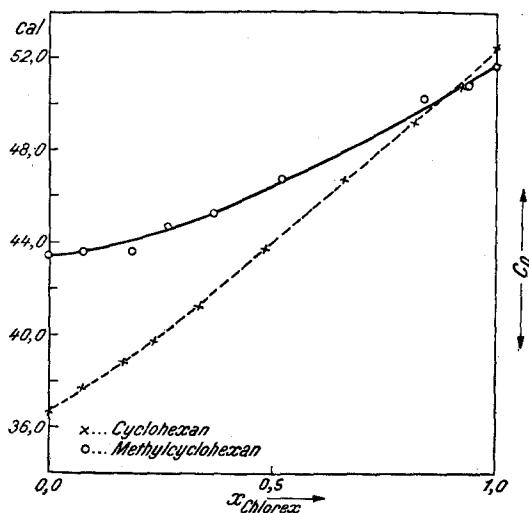
Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylecyclohexan ($T = 19\text{--}20^\circ \text{C}$).

Zu demselben Ergebnis kam bereits *K. Merkel*,⁴ der feststellte, daß das System Anilin-Cyclohexan im Bereich seiner gegenseitigen Löslichkeit ebenfalls stärker endotherm ist als das System Anilin-Methylecyclohexan im selben Konzentrationsgebiet.

ad c) Die größere Unsymmetrie der ΔH -Kurve beim System Chlorex-Cyclohexan entspricht dem Ergebnis, das wir bereits beim System Chlorex-Benzol gefunden haben (s. Abb. 1). Es scheint dies eine Eigenart des Sechsringes zu sein. Die deutlich erkennbaren Unterschiede in der Kurvenform im Bereich der ΔH_{\max} -Werte deuten darauf hin, daß wahrscheinlich das Gebiet einer bei tieferer Temperatur auftretenden Mischungslücke verschieden sein wird, denn in jenem Konzentrationsbereich der ΔH_{\max} sind ja Zonen beschränkter Löslichkeiten zu erwarten.

⁴ Vgl. *V. Taglieber*, Diss. Wien 1945.

b) Die Molwärmen.

Abb. 2. Die Molwärmen C_p der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p der untersuchten Systeme ($T = 19-20^\circ \text{C}$).

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan.	0,436	0,423	0,411	0,401	0,394	0,388	0,383	0,377	0,374	0,369	0,367
Methyl- cyclohexan	0,443	0,425	0,412	0,402	0,393	0,386	0,380	0,375	0,370	0,365	0,362

Über die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme eines unbeschränkt mischbaren Systems läßt sich keinerlei Voraussage machen. Es entscheidet darüber allein das experimentelle Ergebnis. Ist jedoch bei einem binären System bei einer entsprechend tiefen Temperatur eine Mischungslücke vorhanden, dann muß der bei einem solchen System unbedingt auftretende positive Wärmebedarf mit fallender Temperatur größer werden oder was dasselbe bedeutet, der Temperaturkoeffizient der Mischungswärme negativ sein. Da nach dem Kirchhoffschen Satz die Molwärmendifferenz ($C_p(\text{exp}) - C_p(\text{add})$) den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\Delta T}{dT}$ wiedergibt, diese beiden Größen aber in unserem Diagramm vorliegen, läßt sich sofort ersehen, daß tatsächlich beide Systeme einen negativen Koeffizienten haben, und zwar ist dieser beim System Chlorex-Cyclohexan kleiner ($\Delta C_p(\text{max}) \approx -1,7\%$) als beim System Chlorex-Methylcyclohexan ($\Delta C_p(\text{max}) \approx -2,6\%$). Es ließe sich sogar aus diesem Ergebnis

schließen, daß wegen des bedeutend größeren Wertes beim Methylcyclohexansystem (die Mischungswärmen der beiden Systeme bei derselben Versuchstemperatur unterscheiden sich nicht wesentlich) die KLT des genannten Systems höher liegen sollte als beim System Chlorex-Cyclohexan. Dies wird durch das experimentelle Ergebnis (s. Kap. V) tatsächlich bestätigt.

c) Die Molvolumina und die bei diesen Systemen auftretenden Volumeneffekte.⁵

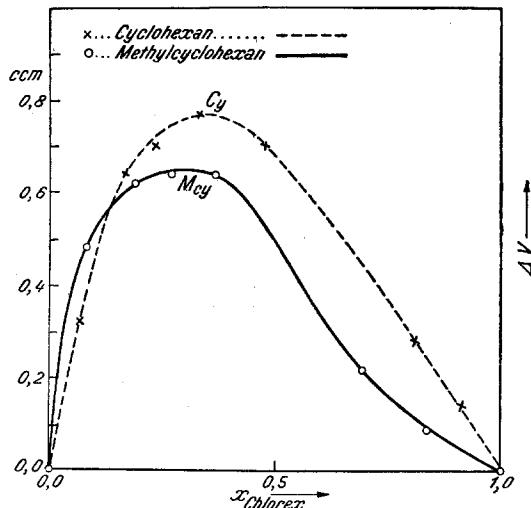


Abb. 3. Die Volumeneffekte ΔV der Systeme Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclohexan.

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

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan.	0,778	0,823	0,869	0,912	0,958	1,001	1,045	1,091	1,131	1,179	1,219
Methylcyclohexan	0,769	0,810	0,857	0,895	0,931	0,981	1,028	1,075	1,125	1,170	1,219

Das Molvolumen des Cyclohexans ist um 22,5% größer als das des Benzols.² Dieser große Raumbedarf erklärt sich wohl sicher mit der schon oben berührten großen Formenmannigfaltigkeit des Cyclohexanmoleküls („Wannenform“, „Sesselform“ und alle möglichen Zwischenlagen) gegenüber der ebenen Ringanordnung beim Benzolmolekül.

Abb. 3 zeigt, daß bei beiden Systemen Dilatationen auftreten, wie dies ja auf Grund der großen endothermen Mischungswärmen zu erwarten

⁵ Die Messungen der Dichten wurden von R. Reiberger durchgeführt und finden sich genauere Einzelheiten in dessen Dissertation Wien (1947).

war. Während aber die Form der ΔV -Kurve des Systems Chlorex-Cyclohexan normal ist, ist die des Methylcyclohexansystems ganz außergewöhnlich. Beide Kurven sind stark unsymmetrisch. Bemerkenswert ist, daß die Dilatation des Methylcyclohexansystems ihrem Absolutwert nach kleiner ($\Delta V_{\max} = + 0,52\%$) als beim Cyclohexansystem ($\Delta V_{\max} = + 0,69\%$) ist, obwohl das erstgenannte System der Entmischung näher liegt. Dieses Verhalten und die ungewöhnliche Kurvenform würden darauf schließen lassen, daß die Moleküle zwei ineinander schlecht löslicher Komponenten, je näher man mit der Versuchstemperatur an die KLT herankommt, sich bereits so gegeneinander lagern, daß der Zustand des Nebeneinanderseins, wie dieser ja im Falle der Entmischung auftritt, bereits vorgebildet wird.

Zur Bekräftigung dieser Ansicht haben wir die Dichte des Systems Chlorex-n-Heptan bei $x_{\text{Chlorex}} = 0,555$ gemessen und fanden eine Dilatation von $\Delta V_{\max} = + 0,24\%$. Dieses System hat bei unserer Versuchstemperatur von 20° eine endotherme Mischungswärme von zirka $+ 590 \text{ cal/Mol}$ Mischung⁶ und seine KLT liegt bei $+ 15,5^\circ \text{ C}$.¹

Die Dichten des Systems Chlorex-Cyclohexan wurden auch von *Earp* und *Glassstone*⁷ gemessen; ihre Ergebnisse stimmen mit den unsrigen vollkommen überein.

d) Die Zustandsdiagramme.

1. Die Abkühlungskurve des Methylcyclohexans.

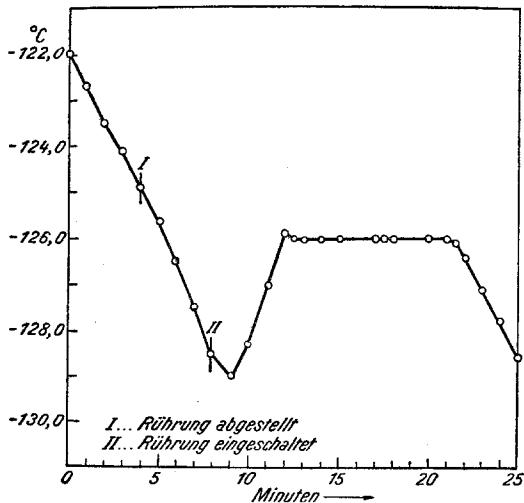


Abb. 4. Die Abkühlungskurve des Methylcyclohexans.

Eine einwandfreie und reproduzierbare Abkühlungskurve ist wegen der tiefen Lage des Erstarrungspunktes nur dann zu erzielen, wenn man

⁶ E. Schramke, Dipl. Arb. Wien (1941).

⁷ J. chem. Soc. London 1935, 1713.

zirka 1° oberhalb des zu erwartenden Punktes (s. Abb. 4, Punkt I) die Rührung abstellt, dann einige Zeit zuwartet und schlagartig mit einer kräftigen Rührung wieder einsetzt (Punkt II). Die Form unserer Abkühlungskurve zeigt eindeutig, daß das von uns verwendete Methylcyclohexan als rein anzusprechen ist.

2. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Cyclohexan.

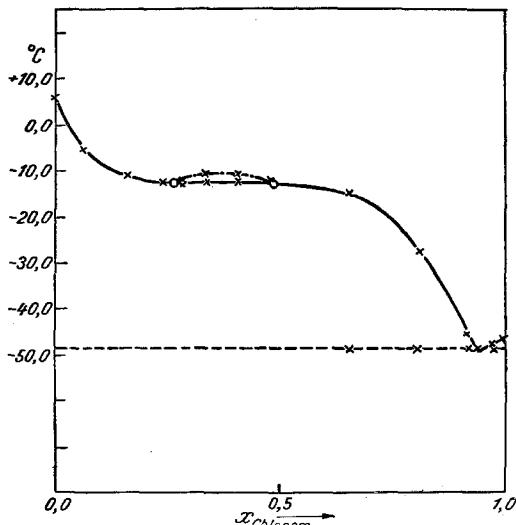


Abb. 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Cyclohexan.

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Cyclohexan.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkte $^{\circ}\text{C}$	Eutektikum $^{\circ}\text{C}$	Entmischungspunkte $^{\circ}\text{C}$
Cyclohexan	+ 6,2°		
0,070	— 5,6°		
0,164	— 11,2°		
0,235	— 12,7°		
0,284	— 12,6°		— 12,2°
0,332	— 12,8°		— 11,1°
0,406	— 12,8°		— 11,0°
0,480	— 13,1°		— 12,6°
0,657	— 15,0°	— 48,6°	
0,813	— 27,4°	— 48,7°	
0,919	— 45,7°	— 48,6°	
0,946	— 48,7°		
0,973	— 48,1°	— 48,7°	
Chlorex	— 46,7°		

Mit diesem Zustandsdiagramm hat sich bereits *W. Trautvetter*¹ beschäftigt, es sind jedoch dessen Ergebnisse mit den unseren nicht ver-

gleichbar, da das von *Trautvetter* verwendete Cyclohexan mit einem Schmp. $+5,0^\circ$ nicht genügend rein war. *Trautvetter* findet zwar dieselbe Form des Zustandsdiagrammes wie wir, dagegen findet er den waagrechten Teil des linken Kurvenastes bei $-10,0^\circ$, wir bei $-12,5^\circ$, unmittelbar darunter findet *Trautvetter* bei $-10,5^\circ$ und $x_{\text{Chlorex}} = 0,35$ bis $0,50$ Entmischung. Eine Begründung für dieses Verhalten wird nicht gegeben. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, finden wir oberhalb des waagrechten linken Kurvenstückes des Zustandsdiagrammes bei $x_{\text{Chlorex}} = 0,28$ bis $0,50$ eine Zone beschränkter Mischbarkeit, die ihr Maximum bei $-10,3^\circ$ und bei $x_{\text{Chlorex}} = 0,37$ hat. Diese KLT stimmt mit dem Punkt für ΔH_{\max} gut überein. Das Eutektikum liegt bei $-48,6^\circ$, der eutektische Punkt bei $x_{\text{Chlorex}} = 0,94$.

Eine Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen im Bereich der Grenzkonzentrationen der beiden Kurvenäste ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,2°	2025 cal
Cyclohexan	279,4°	19,8°	660 cal

Der beste Literaturwert der molaren Schmelzwärme von Cyclohexan beträgt 620 cal.

3. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Methylcyclohexan.

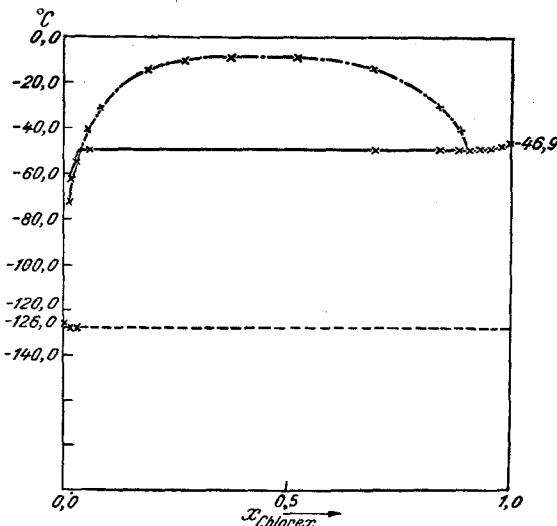


Abb. 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Methylcyclohexan.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Methylecyclohexan.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkte °C	Eutektikum °C	Entmischungspunkte °C
Methylecyclohexan	— 126,0°		
0,014	— 63,0° *	— 128,0°	— 71,1°
0,027	— 54,6° *	— 128,0°	— 56,2°
0,054	— 50,0°		— 40,1°
0,081			— 31,4°
0,188			— 14,2°
0,267			— 10,2°
0,370			— 9,0°
0,521			— 9,0°
0,693	— 49,8°		— 14,0°
0,837	— 50,0°		— 30,6°
0,884	— 50,0°		— 41,1°
0,908	— 50,0° *		
0,930	— 48,9° *		
0,954	— 49,0° *		
0,977	— 48,1° *		
Chlorex	— 46,9° *		

Die Mischungen mit * wurden geimpft.

*W. Trautwetter*¹ findet den Bereich beschränkter Mischbarkeit zwischen $x_{\text{Chlorex}} = 0,066$ und $0,912$ mit einer KLT bei $-9,2^\circ$. Auch wir finden, wie aus Abb. 6 zu ersehen, denselben Bereich einer Mischungslücke mit einer KLT von $-9,0^\circ$. Darüber hinaus haben wir noch den Kurvenast an der Chlorexseite festgelegt und auch an der Methylecyclohexanseite das Zustandsdiagramm erweitert. Da der eutektische Punkt nahe beim reinen Methylecyclohexan liegt, konnten wir diesen mit unseren Hilfsmitteln nicht erreichen, jedoch die eutektische Temperatur mit $-128,0^\circ$ feststellen.

Während beim Impfen bei $x_{\text{Chlorex}} = 0,027$ und $0,014$ Kristallisation eintrat, ergaben sich ohne Impfen bei denselben Konzentrationspunkten Entmischungspunkte (s. Abb. 6).

Die Mischungslücke dieses Systems ist in ihrem oberen Bereich stark abgeplattet; auch bei diesem System liegt die KLT, festgelegt mit Hilfe des Rothmundschen Gesetzes der geraden Mittellinie, in jenem Konzentrationsgebiet, in dem bei der Mischungswärmekurve das ΔH_{\max} auftritt.

Eine Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigung und molaren Schmelzwärme für Chlorex ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,3°	1995 cal

Zusammenfassung.

Die beiden untersuchten Systeme haben einen sehr großen positiven Wärmebedarf, wobei der des Cyclohexansystems der größere ist. Die ΔH -Kurven sind deutlich unsymmetrisch. Die Mischungswärmen beider Systeme haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, der beim Methylcyclohexansystem größer ist. Beide Systeme zeigen Dilatation. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Cyclohexan hat eine kleine, das des Methylcyclohexansystems eine fast über den ganzen Konzentrationsbereich reichende Mischungslücke. Es werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen berechnet.