

## Über binäre flüssige Mischungen III.

Mischungswärmen, Volumeneffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

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

Nachdem in der 1. Mitteilung<sup>1</sup> das Mischungsverhalten in der Systemreihe Chlorex—n-Alkylbenzole, also mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen eine Verlängerung der *normalen Seitenkette* vorliegt, untersucht worden ist, war es naheliegend, auch eine Systemreihe *kernsubstituierter* aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorex zu prüfen, so daß man den Einfluß einer Kernsubstitution und einer Substitution der Seitenketten vergleichen kann.

Meßmethodik. Die Messung der Mischungswärmen, spezifischen Wärmen, Dichten und die Aufnahme der Abkühlungskurven wurde — wie bereits beschrieben<sup>1</sup> — durchgeführt.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

*Chlorex*: Es wurde dasselbe Produkt mit denselben physikalischen Konstanten wie in der 1. Mitteilung<sup>1</sup> verwendet.

*Dimethylbenzole*: Es standen uns ein ortho-Xylol „Schering-Kahlbaum purissimum“, zwei meta-Xylol-Präparate „Merck p. A.“ und „Schering-Kahlbaum puriss.“, sowie ein para-Xylol „Merck p. A.“ zur Verfügung. Die weitere Reinigung dieser Produkte erfolgte durch Trocknung über Na, fraktionierte Destillation und Verwendung der konstsiedenden Hauptfraktion (s. Tab. 1).

Wenn man bei einem Vergleich mit den Literaturwerten die Erstarrungspunkte nicht berücksichtigt, so findet man sehr gute Übereinstimmung. Um aber die Reinheit einer Substanz, die Zweckmäßigkeit

<sup>1</sup> H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der Dimethylbenzole.

	o-Xylool	m-Xylool	p-Xylool
Mol.-Gew.	106,16	106,16	106,16
Sdp.	+ 144,0°	+ 139,1°	+ 138,1°
Schmp.	— 29,2°	— 56,0°	— 13,2°
$c_p^{20}$	0,410 cal/g	0,405	0,400
$d_{20}^{20}$	0,8773	0,8648	0,8608
$n_D^{20}$	1,50376	1,49751	1,49575
$\varepsilon^{20}$ ( $\lambda = 300 \text{ m}$ )	2,55	2,39	2,24
$\gamma^{20}$	29,70 Dyn/cm	28,47	28,35
$\eta^{20}$	0,791 C. P.	0,632	0,643

einer Darstellungsart oder den Erfolg einer Reinigungsmethode zu übersehen, ist die Bestimmung der Erstarrungspunkte unumgänglich notwendig. Dies zeigt dieses Beispiel besonders deutlich. Während nämlich das p-Xylool auch in Hinsicht auf die Lage des Erstarrungspunktes als rein anzusprechen ist, weichen die Erstarrungspunkte der beiden anderen Xylole nicht unbeträchtlich von den Literaturwerten ab. Wir halten es für zweckmäßig, an dieser Stelle eine kurze Zusammenstellung dieser Literaturwerte zu geben.

Tabelle 2. Erstarrungspunkte von meta-Xylool.

Autor	Schmp. (° C)	$L_F$
Timmermann <sup>2</sup> . . . . .	— 53,6°	
Menschutkin <sup>3</sup> . . . . .	— 57,0°	
Timmermann <sup>4</sup> . . . . .	— 49,3°	
Timmermann <sup>5</sup> . . . . .	— 47,4°	
Huffman, Parks u. Daniels <sup>6</sup> . . . . .	— 53,5°	2733 cal
White u. Rose <sup>7</sup> . . . . .	— 47,89°	
Rossini <sup>8</sup> . . . . .	— 45,5°	
Swallow u. Gibson <sup>9</sup> . . . . .	— 47,9°	
Rossini <sup>10</sup> . . . . .	— 47,9°	2760 cal
<i>Handbook of Chemistry and Physics</i> (New York, 1944) . . . . .	— 53,6°/— 47,4°	

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1911, II, 1015.<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1912, I, 409.<sup>4</sup> Chem. Zbl. 1921, III, 287.<sup>5</sup> J. Chim. physique 27, 402 (1930).<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 1547 (1930).<sup>7</sup> L. B. III/1, 345.<sup>8</sup> L. B. III/1, 345.<sup>9</sup> J. chem. Soc. London 1940, 440.<sup>10</sup> Chem. Zbl. 1934, I, 1016.

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich entnehmen, daß zwei Gruppen von Werten auftreten. Leider sind uns die Originalarbeiten von *Timmermanns* nicht zugänglich, so daß es uns nicht möglich war, die Ursache der Änderung seiner Werte um  $6^\circ$  im Laufe der Zeit zu erkennen. Es ist aber auch bemerkenswert, daß *Rossini* zuerst —  $45,5^\circ$  und später —  $47,9^\circ$  fand. Auch in diesem Fall lassen sich die Gründe für dieses Verhalten nicht erkennen. Weiters ist bemerkenswert, daß *Huffmann* und *Rossini* trotz der verschiedenen Lage des Erstarrungspunktes dieselbe Schmelzwärme finden.

Treffen die folgenden Voraussetzungen zu, so kann man den prozentuellen Anteil an Isomerenbeimengungen, denn um solche wird es sich wohl handeln, aus der Differenz des selbstgemessenen Erstarrungspunktes und des „*Standardwertes*“ mit Hilfe des  $E_0''$ -Wertes berechnen:

1. keine Verunreinigungen durch andere Substanzen,
2. keine Mischkristallbildungen zwischen den einzelnen Isomeren und
3. die Beimengungen der anderen Isomeren sind nicht allzu groß.

Punkt 1 und 3 sind wohl durch das Ergebnis der selbstgemessenen physikalischen Konstanten und deren gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten als gegeben anzusehen. Punkt 2 ist nach dem Befund von *Nakatsuchi*<sup>11</sup> und *Kishner u. Wendelstein*<sup>12</sup> ebenfalls erfüllt, da Mischungen von m-Xylol mit p-Xylol ein Eutektikum bilden.

Das von uns verwendete m-Xylol würde unter diesen Voraussetzungen im Vergleich zu dem Wert von *Huffmann* 8,3%, im Vergleich zu *Rossini* 34,7% Isomerenbeimengung enthalten. Während das erste Ergebnis nicht unwahrscheinlich ist, da eine Anzahl der physikalischen Konstanten des m-Xylols zwischen denen des o-Xylols und p-Xylols liegen (die angewandte Reinigungsmethode der Firma ist uns natürlich nicht bekannt), ist das zweite Ergebnis mit den anderen Resultaten nicht in Einklang zu bringen. Es muß der wesentlich höhere Erstarrungspunkt, wie er von *Rossini* gefunden wurde, eine andere Ursache haben (Polymorphie?).

Ganz ähnlich, wenn auch nicht so kraß, liegt der Fall beim ortho-Xylol.

Tabelle 3. Erstarrungspunkte von ortho-Xylol.

Autor	Schmp. ( $^\circ\text{C}$ )	$L_F$
<i>Huffmann, Parks u. Daniels</i> <sup>6</sup> .....	— $25,3^\circ$	3113 cal
<i>Rossini</i> <sup>13</sup> .....	— $25,3^\circ$	3330 cal
<i>Handbook of Chemistry and Physics</i> (New York, 1944) .....	— $29,0^\circ$ / — $27,1^\circ$	

<sup>11</sup> Chem. Zbl. 1926, II, 546.

<sup>12</sup> Chem. Zbl. 1926, I, 2681.

<sup>13</sup> Chem. Zbl. 1934, I, 1016.

Eine Berechnung der prozentuellen Isomerenbeimengung, sowie diese beim m-Xylol ausgeführt wurde, ergibt unter Zugrundelegung des *Hoffmann*-Wertes 10,8%. Dieses Ergebnis wäre ebenfalls wahrscheinlich, steht aber mit den anderen Werten der physikalischen Konstanten in einem gewissen Widerspruch. Es wäre aber auch in diesem Fall denkbar, daß der um fast 4° höhere Erstarrungspunkt eine andere Ursache haben könnte.

*Pseudocumol* (1,2,4-Trimethylbenzol):

Da es uns nicht gelang, aus käuflichem „*Teer-Pseudocumol*“ durch fraktionierte Destillation ein einwandfrei konstantsiedendes Produkt zu erhalten, wurde Pseudocumol nach einem von *Tschunkur* und *Eichler*<sup>14</sup> ausgearbeitetem Verfahren hergestellt. Aus technischen Xylol wird mittels Paraformaldehyd und Salzsäure, unter Zusatz von Schwefelsäure zur Wasserabspaltung, ein Gemisch der drei isomeren Dimethylbenzylchloride hergestellt. Bei der Reduktion dieses Gemisches mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man nur Pseudocumol. Das Rohprodukt wurde über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, zuerst fraktioniert destilliert und die Hauptfraktion (Sdp. 170,0°) noch einer Vakuumdestillation unterworfen. Seine physikalischen Konstanten sind:

Tabelle 4. Physikalische Konstanten des Pseudocumols.

Mol.-Gew. . . . .	120,18
Sdp. . . . .	+ 53,0°/12 mm
Schmp. . . . .	— 52,0°
$c_p^{21}$ . . . . .	0,415 cal/g
$d_{20}^{20}$ . . . . .	0,8790
$n_D^{20}$ . . . . .	1,50533
$\epsilon^{20}$ . . . . .	2,41 ( $\lambda = 300$ m)
$\gamma^{20}$ . . . . .	29,93 Dyn/cm
$\eta^{20}$ . . . . .	0,878 C. P.

Tabelle 5. Die Erstarrungspunkte von Pseudocumol.

Autor	Schmp. (°C)
<i>Menschutkin</i> <sup>3</sup> . . . . .	— 57,4°
<i>Jäger</i> <sup>15</sup> . . . . .	— 60,5°
<i>Timmermanns</i> <sup>16</sup> . . . . .	— 61,0°
<i>Smith u. Lund</i> <sup>17</sup> . . . . .	— 45,00°
<i>Rossini</i> <sup>18</sup> . . . . .	— 44,1°

Auch hier gilt dasselbe wie beim m-Xylol oder o-Xylol: sehr gutes Übereinstimmen dieser Werte mit denen der Literatur mit Ausnahme des Erstarrungspunktes; diese zeigen allerdings besonders hohe Differenzen (s. nebenstehende Tab. 5).

<sup>14</sup> Chem. Zbl. 1931, I, 360.

<sup>15</sup> Z. anorg. Chem. 101, 111 (1917).

<sup>16</sup> Chem. Zbl. 1921, III, 287.

<sup>17</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 4144 (1930).

<sup>18</sup> L. B. III/1, 347 (1933).

Da der von uns gefundene Wert ungefähr in der Mitte dieser beiden Wertgruppen liegt, läßt sich kein Urteil darüber abgeben. Nimmt man die Werte von *Rossini* und *Smith u. Lund* als die richtigen an, so müßte man feststellen, daß bei der von uns durchgeführten Darstellungsart neben Pseudocumol auch noch andere Isomere hergestellt wurden.

### Versuchsergebnisse.

#### a) Die Mischungswärmen.

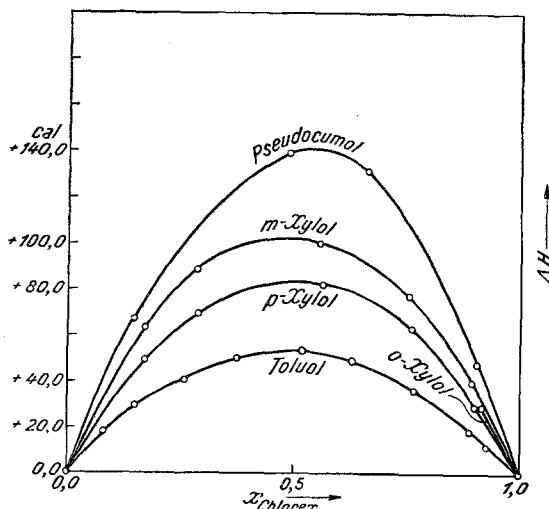


Abb. 1. Die Mischungswärmen  $\Delta H$  von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen. ( $T = 19-22^\circ \text{C}$ .)

Tabelle 6. Die Mischungswärmen von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.

Chlorex mit	$x_{\text{Chlorex}}$									Versuchs-temperatur $^\circ\text{C}$
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Toluol .....	21,5	35,8	45,5	52,0	54,0	51,0	43,9	32,7	17,3	22°
p-Xylool .....	33,0	56,5	71,8	80,0	83,3	80,5	71,7	56,5	31,0	19°
m-Xylool .....	40,0	72,5	91,7	99,3	101,7	97,5	86,0	67,0	39,0	21°
Pseudocumol.	51,0	86,2	111	129	140	139	123	93,5	51,0	22°

Abb. 1 zeigt die experimentellen, Tab. 6 enthält die extrapolierten (endothermen) Werte der Mischungswärmen pro Mol Mischung.

Eine Erhöhung der Kernmethylierung des Benzols bedingt eine Vergrößerung der endothermen Mischungswärme, also eine Abnahme der gegenseitigen Löslichkeit, wobei die Mischungswärmekurven fast symmetrisch sind. Die Steigerung des positiven Wärmebedarfes von System

zu System entspricht ungefähr derselben, die wir bereits bei den Systemen mit den *n*-Alkylbenzolen<sup>1</sup> gefunden hatten.

*Die Systeme Chlorex-Dimethylbenzole:* Aus Abb. 1 ersieht man, daß das System mit *m*-Xylol den größten, das mit *p*-Xylol den kleinsten Wärmebedarf hat. Leider war es aus Mangel an reinem *o*-Xylol nicht möglich, mehr als einen Punkt zu messen, der aber seinem Wert nach zwischen den beiden anderen Kurven zu liegen kommt. Ein Vergleich mit dem entsprechenden *n*-Alkylbenzolsystem (Äthylbenzol)<sup>1</sup> ergibt, daß wahrscheinlich *o*-Xylol und Äthylbenzol etwa die gleiche Mischungswärme mit Chlorex zeigen, während das *p*-Xylol etwas exothermer, das *m*-Xylol sich etwas endothermer mischt.

*Das System Chlorex-Pseudocumol:* Dieses dreifach methylierte Benzol entspricht in Mischungen mit Chlorex innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen jenem System, das in seiner normalen Seitenkette drei Kohlenstoffatome hat (*n*-Propylbenzol).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß energetisch kein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob das Toluol in seiner Seitenkette um je eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängert oder aber in seinem Kern je eine weitere  $\text{CH}_3$ -Gruppe substituiert wird.

### b) Die Molwärmen.

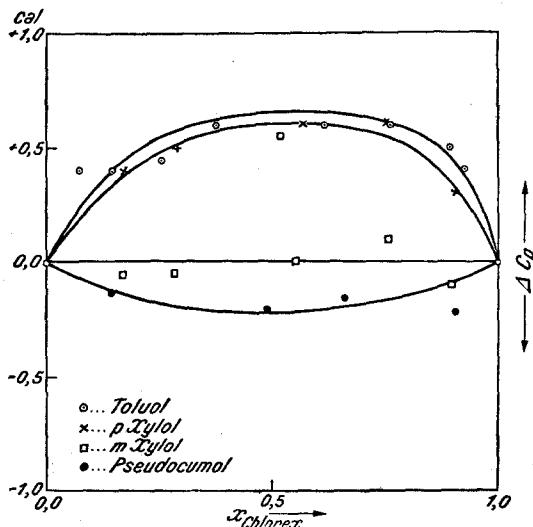


Abb. 2. Die  $\Delta C_p$ -Werte der untersuchten Systeme.

*Das System Chlorex-Toluol:* Die Mischungswärme dieses Systems hat einen positiven Temperaturkoeffizienten ( $\Delta C_p(\max) \approx +1.4\%$ ).

*Die Systeme Chlorex-Dimethylbenzole:* Innerhalb der zu erreichenden Meßgenauigkeit ist  $C_p$  für das *m*-Xylolysystem additiv (d. h. also

$\Delta H$  temperaturunabhängig), das p-Xylosystem in seinem  $\Delta C_p(\max) \simeq +1,3\%$  positiv. Annähernd derselbe Wert des positiven Temperaturkoeffizienten wurde beim Äthylbenzolsystem gefunden.

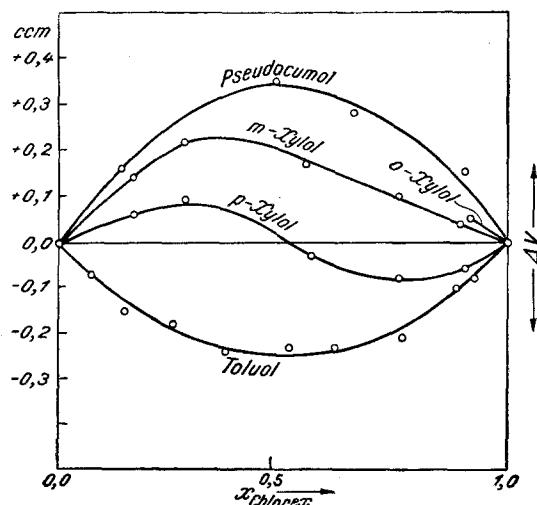
Tabelle 7. Die spezifischen Wärmen  $c_p$  der einzelnen Systeme.

Chlorex mit	$x_{\text{Chlorex}}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
o-Xylo ...	0,410									0,369	0,367
m-Xylo ...	0,405	0,399	0,393	0,388	0,384	0,379	0,375	0,370	0,366	0,363	0,360
p-Xylo ...	0,400	0,396	0,393	0,389	0,386	0,382	0,378	0,374	0,370	0,365	0,361
Pseudocumol	0,415	0,409	0,403	0,398	0,392	0,387	0,382	0,377	0,372	0,368	0,365

*Das System Chlorex-Pseudocumol:* Aus dem  $\Delta C_p(\max) \simeq -0,4\%$  ergibt sich, daß die Mischungswärme dieses Systems einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, also vergrößert sich mit fallender Temperatur deren endothermer Wert.

Dieser Übergang von zuerst positivem Wert des Temperaturkoeffizienten zu einem negativen deutet im Zusammenhang mit der von System zu System zunehmenden endothermen Mischungswärme darauf hin, daß diese untersuchte Systemreihe steigende „Entmischungstendenz“ hat, so wie dies allgemein auch bei der Systemreihe Chlorex-n-Alkylbenzole gefunden worden war.

c) Die Molvolumina und die bei diesen Systemen auftretenden Volumeffekte.<sup>19</sup>

Abb. 3. Die Volumeffekte  $\Delta V$  der untersuchten Systeme.

<sup>19</sup> Die Messungen wurden von R. Reiberger durchgeführt.

Tabelle 8. Die Dichten  $d_{20}^{20}$  der einzelnen Mischungssysteme.

Chlorex mit	$\tau_{\text{Chlorex}}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
o-Xylol ....	0,877									1,185	1,219
m-Xylol ...	0,865	0,897	0,933	0,966	1,000	1,031	1,071	1,110	1,145	1,183	1,219
p-Xylol ...	0,860	0,893	0,929	0,965	1,001	1,038	1,074	1,110	1,144	1,180	1,219
Pseudocumol	0,879	0,908	0,938	0,970	1,001	1,034	1,067	1,104	1,140	1,179	1,218

Betrachtet man aus Tab. 8 die Molvolumina der reinen Kohlenwasserstoffe, so stellt man fest, daß 1. keine regelmäßige Zunahme pro  $\text{CH}_3$ -Gruppe auftritt, denn der Wert jedes Xylols liegt höher als aus Toluol und dem entsprechenden Trimethylbenzol zu erwarten ist, und daß 2. die Molvolumina der Xyole von o-Xylol über m-Xylol zu p-Xylol zunehmen. Das heißt also, daß das Molvolumen mit der gegenseitigen Entfernung der beiden Methylgruppen zunimmt, wobei dieses Anwachsen zwischen o-Xylol und m-Xylol größer ist als zwischen m-Xylol und p-Xylol.

Nach den Ergebnissen, die wir bei den n-Alkylbenzolen gefunden haben, beanspruchen m-Xylol und Äthylbenzol annähernd den gleichen molaren Raum, während das Molvolumen des Pseudocumols kleiner ist als das des n-Propylbenzols. Es zeigt sich also verständlicherweise, daß kernmethylierte Benzole mit  $\text{CH}_3$ -Gruppen in ortho-Stellung eine dichtere Packung aufweisen als die entsprechenden isomeren n-Alkylbenzole.

*Das System Chlorex-Toluol:* Hier sei nur kurz das Ergebnis wiedergegeben, da dieses System an anderer Stelle bereits ausführlich besprochen wurde<sup>1</sup>: Kontraktion ( $\Delta V_{\max} = -0,20\%$ ) über den gesamten Konzentrationsbereich.

*Das System Chlorex-p-Xylol:* Bei diesem System wechselt das Vorzeichen von  $\Delta V$ , und zwar tritt im Bereich hoher Kw.-Konzentration Dilatation, im Bereich hoher Chlorex-Konzentration Kontraktion auf. Die Extremwerte für beide Volumeffekte sind nur sehr klein und liegen knapp über unserer Meßgenauigkeit. Dieses Ergebnis kann vielleicht so verstanden werden, daß gegenüber Toluol der Volumeffekt im ganzen gesehen sich nach oben, d. h. gegen die Richtung einer Volumaufweitung hin verschiebt, und daß auf der Chlorexseite die kleineren p-Xylolmoleküle relativ günstig zwischen den Chlorexmolekülen Platz finden. Diese Auffassung diente ja auch zur Erklärung für die Volumskontraktion beim System Chlorex-Toluol im gesamten Mischungsbereich.

*Das System Chlorex-m-Xylol:* Es tritt Dilatation über dem gesamten Konzentrationsbereich auf ( $\Delta V_{\max} = +0,20\%$ ), allerdings etwas geringer als bei Chlorex-Äthylbenzol.

*Das System Chlorex-o-Xylol:* Trotzdem nur ein Meßpunkt im Chlorexreichen Gebiet vorliegt, ist daraus doch zu entnehmen, daß bei diesem

System die größte Dilatation auftritt. Dies steht im Einklang mit der am Anfang dieses Kapitels gemachten Bemerkung, daß beim o-Xylool die dichteste Packung der Moleküle unter den Dimethylbenzolen auftritt.

*Das System Chlorex-Pseudocumol:* Es wird Dilatation über den gesamten Mischungsbereich gefunden ( $\Delta V_{\max} = +0,28\%$ ), die ihrer Größe nach über der liegt, die beim System Chlorex-n-Propylbenzol ( $\Delta V_{\max} = +0,24\%$ ) gefunden wurde. Auch in diesem Fall bedingt offenbar die „Spreizung“ der ortho-Stellung zweier Methylgruppen im Pseudocumol eine Aufweitung des Mischungsvolumens.

d) Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol.

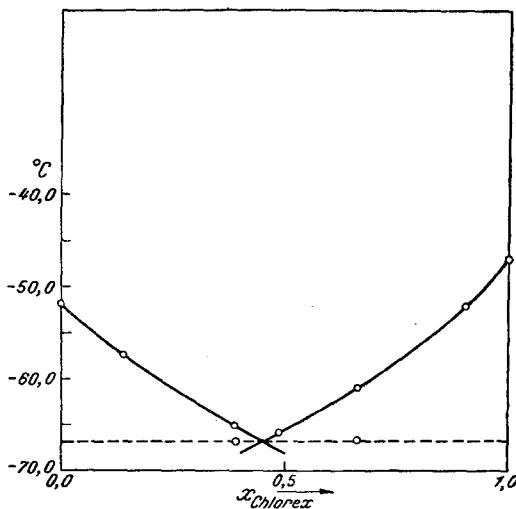


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol

Tabelle 9. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol.

$x_{\text{Chlorex}}$	Erstarrungs- punkte °C	Eutektikum °C
Pseudocumol ..	— 52,0°	
0,143	— 57,4°	
0,386	— 65,0°	— 66,8°
0,488	— 65,8°	
0,660	— 61,2°	— 66,8°
0,906	— 52,0°	
Chlorex	— 46,7°	

Wie Abb. 4 zeigt, tritt bei diesem System ein Eutektikum bei  $-66,8^{\circ}$  auf. Beide Kurvenäste sind leicht konkav, der eutektische Punkt liegt

bei  $x_{\text{Chlorex}} = 0,45$ . Es besteht also im gesamten flüssigen Bereich dieser beiden Komponenten unbeschränkte gegenseitige Löslichkeit.

Die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und hieraus die molaren Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten lassen sich aus unseren Daten berechnen:

	$T_F$	$E_0''$	$L_F$
Chlorex .....	226,7°	7,3°	2000 cal
Pseudocumol ..	221,2°	3,9°	3010 cal

### Zusammenfassung.

Bei den physikalischen Konstanten der Dimethylbenzole und des Pseudocumols fallen die zum Teil sehr großen Unterschiede unserer Erstarrungspunkte im Vergleich zu den bisher gemessenen auf. Die Mischungswärmen aller Dimethylbenzole mit Chlorex sind endotherm und nehmen von para- über ortho- zu meta-Xylo zu, diejenige des Systems Chlorex-Pseudocumol ist noch stärker endotherm. Beim System Chlorex-p-Xylo zeigt  $\Delta V$  wechselndes Vorzeichen. Die beiden anderen Dimethylbenzolsysteme weisen Dilatation im gesamten Konzentrationsbereich auf. Chlorex-Pseudocumol zeigt stärkere Dilatation als die Xylosysteme. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Pseudocumol hat ein Eutektikum. Es werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen berechnet.