

Über binäre flüssige Mischungen V.

Molrefraktion, Molpolarisation, molekulare Oberflächenspannung und Viskosität von Mischungen aus Chlorex und verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen.

Von

H. Tschanler und R. Reiberger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Febr. 1948.)

In früheren Arbeiten¹ wurde über die Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und die gegenseitigen Löslichkeiten der oben genannten Mischungen berichtet; in dieser Arbeit sollen die für diese Systeme noch notwendigen Ergänzungen gebracht werden.

Aus Platzersparungsgründen werden nur die allernotwendigsten Versuchsergebnisse mitgeteilt; es ist jedoch der größte Teil der Unterlagen in R. Reibergers Diss. Wien 1947 wiedergegeben, die in unserem Institut jederzeit eingesehen werden kann.

Meßmethodik.

a) Die Messung der Brechungszahlen.

Zur Bestimmung der Brechungskoeffizienten stand uns ein Pulfrich-Refraktometer der Fa. Zeiß mit Eintauchthermostat zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampflampe ($\lambda = 5890 \text{ Å}$).

Fehlerquellen: 1. Der offene Trog des Instrumentes begünstigt Temperaturschwankungen und ein Verdunsten der Flüssigkeiten, was bei Mischungen leicht flüchtiger Komponenten ins Gewicht fallen kann.

2. Die Ablesefehler bedingen in n_D einen mittleren Fehler von 0,007%.
3. Die Temperaturkonstanz des Eintauchthermostaten des Apparates wird durch Schwankungen der Raumtemperatur des optischen Raumes

¹ H. Tschanler, Mh. Chem. 79, 162, 223, 233, 243 (1948).

beeinträchtigt. Wir schätzen den dadurch bei uns bewirkten Fehler in n_D pro $0,1^\circ$ auf etwa 0,004%.

Meßgenauigkeit: C. Pulfrich² gibt die Meßgenauigkeit seines Refraktometers für n_D -Werte zwischen 1,40 und 1,50 mit 0,03% an. Wir möchten nach den genannten Fehlermöglichkeiten die Meßgenauigkeit zu 0,05% ansetzen.

b) Die Messung der Dielektrizitätskonstanten.

Es wurde ein Dielkometer nach L. Ebert und E. Waldschmidt³, gebaut von der Fa. Haardt & Co. (Düsseldorf), verwendet. Die Temperierung der Meßzellen erfolgte mittels eines Mantels, durch den Wasser des Hauptthermostaten ($20,000^\circ\text{C} \pm 0,015^\circ$) gepumpt wird. Als Eichsubstanzen wurden verwendet: für Zelle I (DK von 2 bis 10) Benzol, Toluol und Chlorbenzol, für Zelle II (DK von 8 bis 37) Acetophenon, Äthylbromid und Nitrobenzol.

Fehlerquellen: 1. Schwankungen der Anoden- und Heizspannung während der Versuche.

2. An den Grenzen der Meßbereiche der einzelnen Zellen treten, wenn die Verwendung aller vier Zusatzkapazitäten nicht mehr möglich ist, Differenzen bis zu 1% auf. Dieser Fehler kann durch Messung der DK in beiden Zellen verkleinert werden.

3. Die Einstellung auf Tonlosigkeit ist an beiden Enden des Kondensators nicht mit der gleichen Präzision möglich, wie im mittleren Bereich.

Meßgenauigkeit. Die Unsicherheit einer Messung einer DK von 2 bis 8 beträgt 0,2%, einer DK von 10 bis 34 etwa 0,3% und erhöht sich bei einer DK von 8 bis 10 im Gebiet der Überschneidung des Meßbereiches der beiden Zellen auf 0,5%.

c) Die Messung der Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannungen wurden nach dem Verfahren der kapillaren Steighöhen in einem Wasserthermostaten bereits angegebener Konstanz gemessen. Die Apparaturkonstanten wurden mittels Leitfähigkeitswasser, Benzol und Toluol ermittelt. Es wurden zwei Apparate verwendet, in die immer gleich viel Flüssigkeit hineinfiltriert wurde. Der Höhenunterschied der Flüssigkeitssäulen wurde durch ein libelliertes Kathetometer mit Nonius auf 0,01 mm genau gemessen.

Fehlerquellen: 1. Kleinste Verunreinigungen der Apparatur durch Staubteilchen oder Flüssigkeitsreste vom Reinigen können große Fehler bewirken. Durch Doppelbestimmung in zwei verschiedenen Apparaten wird dieser Fehler praktisch ausgeschaltet.

² Z. Instrumentenkunde 19, 335 (1899); Handbuch der Physik XVIII, S. 667. Berlin 1927.

³ Chem. Fabrik 7, 180 (1934).

2. Ein Ablesefehler in der Steighöhendifferenz von 0,03 mm bedingt eine maximale Abweichung im Werte der Oberflächenspannung von 0,2%.

3. Der Fehler der Dichtemessung ist zu berücksichtigen, da ja das Produkt aus Höhendifferenz, Dichte und Apparaturkonstante die Oberflächenspannung ergibt.

Meßgenauigkeit: Unser Fehler dürfte bis zu 0,3% ausmachen, ein Ergebnis, das bei Vergleich eigener Messungen mit solchen, die von *R. Grafe*⁴ nach der Methode des maximalen Blasendruckes durchgeführt wurden, bestätigt erscheint.

d) Die Messung der Viskosität.

Es wurde ein *Ubbelohde*-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau⁵ bei $20,000^{\circ}\text{C} \pm 0,015^{\circ}$ verwendet. Die Durchlaufzeiten wurden jeweils mit zwei Stoppuhren gemessen und aus fünf Wertepaaren das arithmetische Mittel als Endwert bestimmt. Nach Abzug der *Hagenbachschen* Korrektur für Bewegungsenergie wurde die *kinematische* Viskosität für die Reinstoffe und die *dynamische* für die Mischungen berechnet.

Fehlerquellen: 1. Der individuelle Stoppfehler und die Ungenauigkeit der Stoppuhren bei längeren Auslaufzeiten. Eine Differenz von 0,2 Sekunden bei einer Auslaufzeit zwischen 70 und 300 Sekunden bedingt eine Änderung des Zähigkeitswertes um 0,07 bis 0,20%.

2. In einem nicht vollkommen vertikalen Viskosimeter ist die Auslaufzeit zu groß.

3. In die Berechnung der *dynamischen* Viskosität gehen auch die Fehler der Dichtemessung ein.

Meßgenauigkeit: Unter Berücksichtigung oben angeführter Fehlermöglichkeiten beträgt die Meßgenauigkeit 0,2%.

Versuchsergebnisse.

a) Die Dichten und Molvolumina.

Da die bei den Mischungen auftretenden Volumeffekte bereits in früheren Arbeiten⁶ ausführlich besprochen wurden, soll in dieser Arbeit nur auf solche Volumerscheinungen hingewiesen werden, die für den Molekülbau der *reinen* Stoffe von Bedeutung sind.

Das System Chlorex-Benzol verglichen mit dem System Diäethyläther-Benzol.

Da die Molekülgestalt, die Molekülgröße und der Molekularzustand des reinen Diäethyläther- und des reinen Benzolmoleküls bereits genau bekannt sind, lassen sich aus dem Vergleich der bei diesen Systemen

⁴ Nova Acta Leopoldina 12, H. 81 (1942).

⁵ L. Ubbelohde, Viskosimetrie, Leipzig 1944.

⁶ H. Tschamler, l. c.

gefundenen Ergebnissen in ihren Mischungen Rückschlüsse auf die oben genannten Größen des Chlorexmoleküls ziehen. *A. Schulze*⁷ findet beim System Diäthyläther-Benzol bei 25° C eine *Volumkontraktion* ($\Delta V_{\max} = -1,1\%$) und *G. C. Schmidt*⁸ für dasselbe System bei 17° C ebenfalls *Kontraktion* ($\Delta V_{\max} = -0,6\%$). Auch beim System Chlorex-Benzol fanden wir bei 20° C *Volumkontraktion*, die aber wesentlich kleiner ist ($\Delta_{\max} = -0,24\%$).

A. Schulze findet beim System Diäthyläther-Benzol beim Mischen im Verhältnis 1 : 1 eine Temperaturerhöhung von 0,25° und einen positiven Temperaturkoeffizienten dieser Mischungswärme. Hingegen konnte *G. C. Schmidt* keine Mischungswärme feststellen und bezeichnete daher dieses System als „athermisch“. Wir fanden für das System Chlorex-Benzol eine kleine *endotherme* Mischungswärme, die innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig ist.

Da also offenbar energetisch zwischen diesen beiden Systemen kein grundsätzlicher Unterschied besteht, wird man den Unterschied in der Größe der auftretenden Volumkontraktion dem Unterschied in der Molekülgestalt oder im Molekularzustand zwischen dem Diäthyläther- und Chlorexmolekül zuschreiben. Das Diäthyläthermolekül hat einen zickzackförmigen Bau⁹; dem Chlorexmolekül wird man wegen der kleineren Kontraktion, also wegen der schlechteren gegenseitigen räumlichen Anpassung mit dem Lösungspartner Benzol, eine — wohl durch die beiden endständigen Chloratome bedingte — entsprechend kompaktere Form zuschreiben müssen.

b) Die Brechungszahlen und Molrefraktionen.

Die R_D -Werte sind als Maß für P_E , die Elektronenpolarisation, von besonderer Bedeutung. Die Gleichung

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} N_L \alpha \approx P_E \quad (1)$$

besitzt allerdings nur dann Gültigkeit, wenn n auf unendlich lange Wellen extrapoliert wird. *K. L. Wolf*¹⁰ hat eine Zusammenstellung der wichtigen Refraktionsäquivalente in Abhängigkeit von λ und der Grenzwerte der Äquivalente für $\lambda \rightarrow \infty$ gegeben; hieraus kann für jede Verbindung mit hinreichender Genauigkeit die Korrektur von R_D auf R_∞ entnommen werden.

1. *Die Reinstoffe.* Über die *n-Alkylenzole* wird in einer eigenen Arbeit demnächst berichtet werden.

⁷ Z. physik. Chem. 97, 395 (1919).

⁸ Z. physik. Chem. 121, 235 (1926).

⁹ *H. Stuart*, Molekülstruktur, S. 101. Berlin 1934.

¹⁰ *K. L. Wolf*, Theoretische Chemie, Teil 2, S. 341. Leipzig 1942.

Die *Naphtene*. Die n_D^{20} -Werte von Cyclohexan und Methylcyclohexan sind bedeutend kleiner als von Benzol und Toluol, der Unterschied der R_D -Werte Cyclohexan-Methylcyclohexan und Benzol-Toluol aber gleich groß (4,79 ccm bzw. 4,77 ccm). Berechnet man die R_D aus den Atomwerten und Bindungsinkrementen, so findet man beim Methylcyclohexan eine *Exaltation* von + 0,14 ccm, derselbe Wert der Exaltation, der auch beim Toluol gefunden wurde. Offenbar ist diese geringe Exaltation eine Besonderheit, die durch die Einführung der CH_3 -Gruppe in den freien Sechsring bedingt ist.

Die *Polymethylbenzole*. Die Brechungszahlen werden vom Toluol an immer größer. Bei den drei isomeren Dimethylbenzolen steigt R_D vom ortho- über das meta- zum para-Xylo an. Im Vergleich zum berechneten R_D treten bei allen Polymethylbenzolen *Exaltationen* auf, die ihrerseits vom o- über das m- zum p-Isomeren merklich zunehmen; d. h. die Störung nimmt mit der Entfernung der Substituenten zu. Dies wird durch Tabelle 1 eindeutig belegt, welche die früheren Angaben von R. Kremann¹¹ erweitert.

Tabelle 1. Exaltationen der R_D^{20} -Werte der Polymethylbenzole.

Polymethylbenzole	Stellung der Substituenten	Exaltation
Toluol		+ 0,14 ccm
o-Xylo	(1, 2)	+ 0,25 „
m-Xylo	(1, 3)	+ 0,40 „
p-Xylo	(1, 4)	+ 0,52 „
Hemellitol ¹²	(1, 2, 3)	+ 0,23 „
Pseudocumol	(1, 2, 4)	+ 0,41 „
Mesitylen ¹¹	(1, 3, 5)	+ 0,60 „
Prehnitol ¹²	(1, 2, 3, 4)	+ 0,30 „
Isodurol ¹³	(1, 2, 3, 5)	+ 0,41 „

Das *Styrol* hat eine ausnehmend hohe Brechungszahl ($n_D^{20} = 1,54698$). R_D des Styrols sollte um 0,47 ccm *kleiner* sein als das des Äthylbenzols. Tatsächlich aber ist R_D des Styrols *größer* als R_D des Äthylbenzols. Wir finden bei Styrol demnach eine *Exaltation* von + 1,33 ccm (R. Kremann¹¹ fand + 1,27 ccm). Wie schon R. Kremann betont, ist das System Doppelbindung-Benzolring als ein konjugiertes aufzufassen. Auf die größere Starrheit des Styrolmoleküls wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁴ hingewiesen.

2. *Die Mischungen*. Die Molrefraktion einer Mischung ist eine ziemlich unempfindliche Größe; erst recht tiefgehende Veränderungen (z. B. Ver-

¹¹ R. Kremann, Phys. Eigensch. u. chem. Konst., S. 78 (1937).

¹² Landoldt-Börnstein II, 980.

¹³ J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker, S. 707. Berlin 1943.

¹⁴ H. Tschauder, Mh. Chem. 79, 243 (1948).

bindungsbildung) ergeben auswertbare Abweichungen vom additiven Verhalten.

Bei sämtlichen von uns untersuchten Systemen setzen sich die Molrefraktionen der Mischungen *additiv* aus den R_D -Werten der reinen Komponenten zusammen.

c) Die Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisationen.

Aus P der Molpolarisation der Lösung einer Dipolflüssigkeit in einem dipollosen Lösungsmittel lässt sich bekanntlich der Anteil P_1 , der dem Dipolstoff zukommt, über den gesamten Konzentrationsbereich berechnen:

$$P_1 = \frac{P - x_2 P_2}{x_1} \quad (2)$$

P_1 , für den Grenzwert $x_1 \rightarrow 0$ extrapoliert, entspricht dann der Gesamt-polarisation des Dipol-Einzmoleküls in dem betreffenden Lösungsmittel. Auf analoge Art wird die Elektronenpolarisation P_{E_1} des Dipolstoffes aus den R_1 der Mischungen ermittelt:

$$R_1 = \frac{R - x_2 R_2}{x_1} \approx P_{E_1} \quad (3)$$

Ist das Dipolmoment größer als 1,5 (Debye), so ist die Pauschalkorrektur für P_{E_1} als 15% von P_{E_1} mit Vorbehalt anwendbar. Hiermit lässt sich die Orientierungspolarisation P_0 und damit das Dipolmoment abschätzen.

Aus der Art der P_1-x_1 -Kurven lassen sich nach L. Ebert,¹⁵ H. Stuart¹⁶ u. a., Rückschlüsse auf die geometrische Anordnung der Dipolmoleküle ziehen.

1. Die Reinstoffe.

Tabelle 2. ($P-R_\infty$)-Werte bei 20° C verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoff:	R_D (ber)	R_∞ (ber)	Δ in %	R_D (exp)	R_∞	P	$P-R_\infty$
Benzol	26,31	25,28	— 3,9	26,16	25,17	26,60	1,43
Toluol	30,93	29,79	— 3,7	31,07	29,92	33,81	3,89
Cyclohexan	27,71	27,05	— 2,4	27,68	27,02	27,24	0,22
Methylecyclo- hexan	32,33	31,56	— 2,4	32,47	31,69	31,97	0,28
o-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	35,79	34,54	41,23	6,69
m-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	35,94	34,68	38,86	4,18
p-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	36,06	34,80	36,07	1,27
Pseudocumol . . .	40,16	38,81	— 3,4	40,57	39,19	43,71	4,52
Äthylbenzol	35,54	34,30	— 3,5	35,77	34,52	39,36	4,86
Styrol	35,08	33,71	— 3,9	36,41	34,99	36,75	1,76

¹⁵ Z. physik. Chem. 113, 1 (1924).

¹⁶ Molekülstruktur, S. 114. Berlin 1934.

In Tabelle 2 sind die beiden ersten Spalten nach *K. L. Wolf* berechnet. Die in Spalte 3 angeführte, hieraus abgeleitete prozentische Korrektur wurde sodann auf unsere experimentellen Werte der Spalte 4 übertragen und derart Spalte 5 gewonnen. Spalte 6 enthält die von uns experimentell ermittelten *P*-Werte.

Die geringen Werte $P - R_\infty$ von *Benzol* und *Toluol* sind bekannt. Bei den *Naphtenen* ist $P - R_\infty$ innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu Null und daher auch kein elektrisches Moment vorhanden. Bei den *Dimethylbenzolen* steigt R_∞ vom o- über m- zum p-Isomeren (analog zur Steigerung von cis- zu trans-Isomeren der Äthylenreihe!). $P - R_\infty$ wird dagegen in gleicher Reihenfolge *kleiner* und erreicht beim p-Xylol etwa den Wert des Benzols. Ähnliche Differenzwerte mit analoger Abhängigkeit von der Substitution zeigen die *Trimethylbenzole*. Die Doppelbindung in der Seitenkette im *Styrolmolekül* bedingt — im Vergleich zur gesättigten Seitenkette beim Äthylbenzol — einerseits eine starke Erhöhung von R_∞ , andererseits eine starke Erniedrigung von *P*. Daher wird $P - R_\infty$ sehr klein, und zwar nahezu gleich der des Benzols.

Chlorex. Da Mischungen von Chlorex mit dipollosen Stoffen hergestellt wurden, ist es möglich, einerseits das Dipolmoment abzuschätzen und andererseits aus dem Verlauf der $P_{\text{Chlorex}} - x$ -Kurven auf die gegenseitige Lagerung der Moleküle, die durch die elektrischen Momente bedingt wird, zu schließen. So erhält man für das Dipolmoment des Chlorex-Moleküls nach der angegebenen Berechnungsmöglichkeit folgende Werte:

Tabelle 3. Dipolmoment von Chlorex bei 20° C aus den Grenzwerten (P_0)₁ für $x_1 \rightarrow 0$.

Lösungsmittel	μ in (Debye)
Benzol	2,61
Cyclohexan	2,43
Methylecyclohexan	2,43
p-Xylol	2,36
Styrol	2,57
Benzol (25° C) ¹⁷	2,58
(50° C)	2,57
n-Hexan ¹⁸	2,40

} eigene
} Messungen
} andere Autoren

Es liegen also nach obiger Tabelle unsere Werte innerhalb der bisher bekannten Grenzen. Die Art des Lösungsmittels hat auf die Größe des Dipolmomentes von *Chlorex* offenbar keinen besonderen Einfluß, alle *gesättigten* Lösungsmittel zeigen dabei praktisch gleiche Werte.

¹⁷ *C. P. Smyth* und *Walls*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2261 (1932).

¹⁸ *Mohler* und *Sorge*, *Helv. chim. Acta* **23**, 1200 (1940).

Die Kurven $P_{Chlorex}$ gegen x (Abb. 1) verlaufen bei *Benzol* und *Styrol* in ihrem gesamten Verlauf anders als bei den anderen Lösungsmitteln. Bei den letzteren wird der Grenzwert von $P_{Chlorex}$ für $x_1 \rightarrow 0$ schon bei endlichen Konzentrationen praktisch erreicht. Messungen bei sehr kleinen Chlorexkonzentrationen wären zur endgültigen Klärung noch notwendig. Starke elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Dipolmolekülen können ja die verschiedenartigsten Molekülgebilde ent-

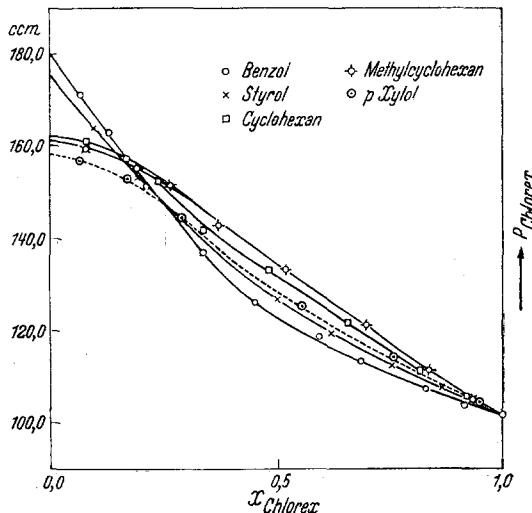


Abb. 1. $P_{Chlorex}$ -Werte bei $20^\circ C$ in verschiedenen dipollosen Lösungsmitteln.

stehen lassen, die sich auch schon bei kleinen Konzentrationen in ganz unregelmäßig verlaufenden Kurven zeigen, wie dies auch von *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*¹⁹ festgestellt wurde.

D. P. Earp und *S. Glasstone*²⁰ haben die DK-Werte des Systems Chlorex-Cyclohexan bei $20^\circ C$ gemessen; ihre $P_{Chlorex}$ -Werte stimmen mit den unsrigen sehr gut überein.

d) Die Oberflächenspannungen und „molekularen Oberflächenspannungen“.

Für vergleichende Aussagen über molekulare Eigenschaften von *Reinstoffen* ist die „molekulare Oberflächenspannung“ E

$$E = \gamma \cdot V^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

besser geeignet als γ selbst. Die Werte sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

¹⁹ J. Amer. chem. Soc. 51, 3330 (1929).

²⁰ J. chem. Soc. London 1935, 1709.

Tabelle 4. E -Werte bei 20°C der untersuchten Reinstoffe.

Reinstoff	E (erg)	ΔE_{CH_2}
Benzol	574,5	
Toluol	635,9	+ 61,4
o-Xylool	726,6	+ 90,7
m-Xylool	703,4	+ 67,5
p-Xylool	702,6	+ 66,7
Pseudocumol	793,8	+ 67,2/90,4/90,2
Cyclohexan	569,9	
Methylecyclohexan	604,2	+ 34,3
Äthylbenzol	711,1	
Styrol	750,5	+ 39,4
Chlorex	906,1	

Die ΔE_{CH_2} -Werte schwanken zwischen 34,3 und 90,7, ohne daß ein bestimmter Zusammenhang mit der Struktur ersichtlich ist. Aus dem *Styrol*-Wert ersieht man den Einfluß der Doppelbindung. Bei *Chlorex* speziell haben wir auch die Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung bestimmt:

$$d_t = 1,2424 - 0,00115 \cdot t \quad (0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}),$$

$$\gamma_t = 41,35 - 0,177 \cdot t \quad (0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}).$$

Hieraus berechnet sich als *Eötvös*-Konstante im Mittel 1,97, also ein nur um wenig geringerer Wert als normal.

Ein interessantes Bild ergibt die Berechnung des Parachorwertes nach *Sugden* für *Chlorex*.

Tabelle 5. Parachorwerte von Chlorex und 1,3-Dibrompropan bei 20°C .

Substanz	P_S (ber)	P_S (exp)	ΔP_S
Chlorex	284,6	290,8	+ 6,2
1,3-Dibrompropan	253,0	265,0	+ 12,0

Der ΔP_S -Wert beim *Chlorex* entspricht dem *Sugden*-Wert für einen Sechsring (6,1). Zu demselben Ergebnis kamen auch *A. F. Gallagher* und *H. Hibbert*²¹, die deshalb dem Chlorexmolekül eine ringähnliche Struktur mit frei beweglichen endständigen Chloratomen zuschreiben.

²¹ J. Amer. chem. Soc. 59, 2514 (1937).

Auch wir haben bereits bei dem Vergleich der Molvolumina von Chlorex und Diäthyläther in Benzol feststellen können, daß das Chlorexmolekül eine kompaktere Molekülgestalt haben muß. Um diese Erscheinung als solche zu überprüfen, haben wir auch den Parachorwert eines 1,3-Dibrompropan-Präparates mit folgenden physikalischen Konstanten berechnet.
1,3-Dibrompropan: M: 201,88; Kp.: 44,0° C/11 mm; Fp.: — 35,8° C;

$$d_{20}^{20}: 1,9745; \gamma^{20}: 45,58 \text{ dyn/cm.}$$

Tabelle 5 zeigt ein ΔP_S von + 12,0; dieser Wert entspricht dem Sugden-Wert für einen Viererring (11,6), ein ebenfalls plausibles Ergebnis.

Bei *binären Mischungen* kann aus dem Verlauf der $\gamma\text{-}x$ -Kurve auf eine Oberflächenaktivität geschlossen werden. Nach *K. L. Wolf*²² kann hieraus sogar eine Entmischungstendenz erkannt werden. Darüber hinaus liefern die *E*-Werte binärer Mischungen Angaben über die Kräfte zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Molekülen in der Mischung. Eine Auswertung in diesem Sinne wird gesondert erfolgen. Die folgende Tabelle 6 stellt die maximalen, prozentischen Abweichungen der *E*-Werte vom additiv berechneten Wert

$$E_{add} = x_1 E_1 + x_2 E_2 \quad (5)$$

dar.

Tabelle 6. ΔE_{\max} -Werte der Mischungen von Chlorex mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffen bei 20° C.

Chlorex mit	x_{Chlorex}	ΔE_{\max} (in %)
Benzol (Kurve B in Abb. 2) .	0,50	— 2,9
Toluol (Kurve I)	0,55	— 4,7
Äthylbenzol (Kurve II) . . .	0,58	— 4,5
n-Propylbenzol (Kurve III) ..	0,62	— 4,5
n-Butylbenzol (Kurve IV) ...	0,66	— 4,8
n-Hexylbenzol (Kurve VI) ...	0,69	— 6,6
n-Heptylbenzol (Kurve VII) ..	0,75	— 7,1
n-Oktylbenzol (Kurve VIII) ..	0,84	— 8,1
Cyclohexan	0,65	— 13,4
Methylcyclohexan	0,71	— 17,5
m-Xylol	0,58	— 5,5
p-Xylol	0,50	— 4,6
Pseudoeumol	0,63	— 4,8
Styrol	0,55	— 1,3

²² *K. L. Wolf*, Theoretische Chemie, Teil 2, S. 502. Leipzig 1942. — *K. L. Wolf, Frahm und Harms*, Z. physik. Chem. (B) 36, 237 (1937).

Beim System *Chlorex-Benzol* ist die ΔE - x -Kurve symmetrisch (siehe Tabelle 6 und Abb. 2). Für die Mischungen von *Chlorex* mit den *n-Alkyl-*

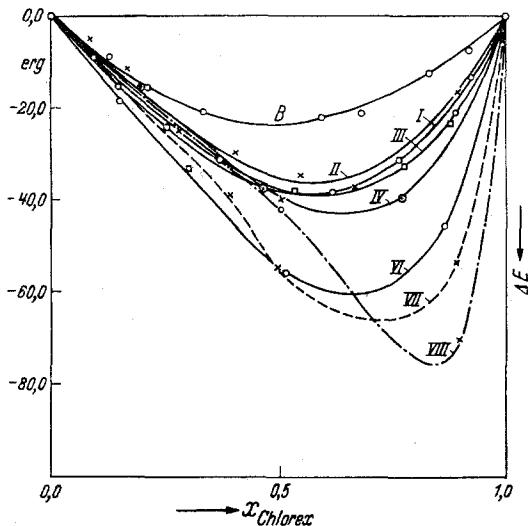


Abb. 2. ΔE — x -Kurven der Mischungen Chlorex-Benzol und Chlorex-*n*-Alkylbenzole bei 20° C.

benzolen zeigen dieselbe Tabelle und Abbildung sehr anschaulich die Erhöhung der kapillaraktiven Wirkung und der Unsymmetrie der Kurven mit Verlängerung der Seitenkette.

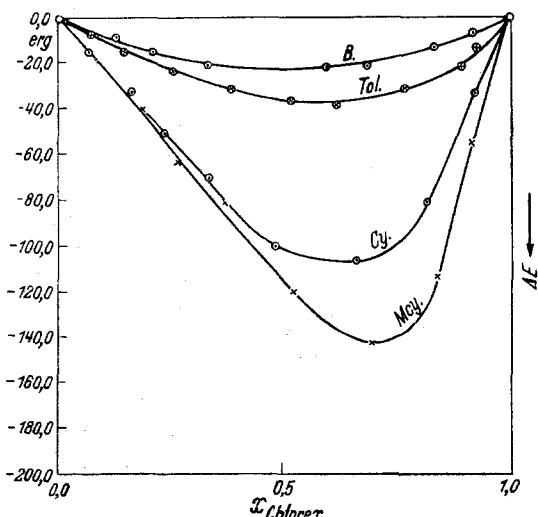


Abb. 3. ΔE - x -Kurven der Mischungen Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclo-hexan bei 20° C (zum Vergleich die beiden Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-Toluol).

Die beiden Systeme *Chlorex-Cyclohexan* und *Chlorex-Methylcyclohexan* zeigen eine starke Erniedrigung in ΔE_{\max} (siehe Tabelle 6 und Abb. 3), wohl ein Anzeichen dafür, daß sie sich nahe der Entmischung befinden und im Einklang mit den äußerst hohen positiven ΔH -Werten und der hohen Lage der kritischen Lösungstemperaturen.

Die ΔE - x -Kurve des Systems *Chlorex-Styrol* (Abb. 4) zeigt einen eigenartlichen Verlauf, der aber erklärlich wird, wenn man die Mischungs-

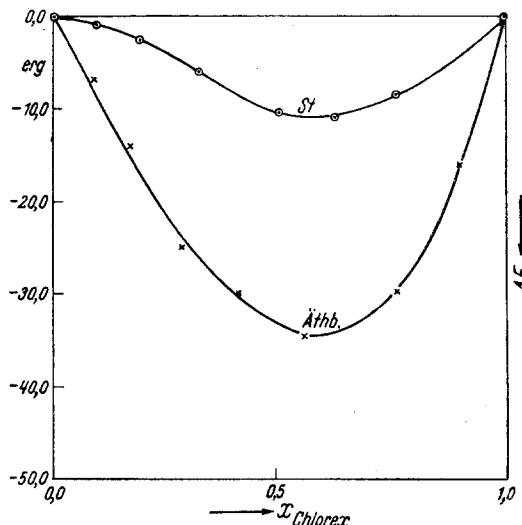


Abb. 4. ΔE - x -Kurve des Systems Chlorex-Styrol bei 20° C (zum Vergleich das System Chlorex-Äthylbenzol).

wärmekurve dieses Systems zu einem Vergleich heranzieht²³. Bei solchen x -Werten, bei denen die Mischungswärme endotherm ist, ist ΔE am stärksten negativ, sind also die Wechselwirkungskräfte am kleinsten, während im Bereich exothermer Mischungswärme ΔE sehr gering wird. Ein Vergleich mit dem Äthylbenzolsystem ergibt dasselbe Bild, das wir bei den Mischungswärmekurven bereits gefunden haben, nämlich die durch die Doppelbindung in der Seitenkette hervorgerufene wesentlich bessere Mischbarkeit.

e) Die Viskosität.

Bekanntlich ist die Viskosität sehr stark temperaturabhängig, ein Vergleich bei 20° C kann also nur einen beschränkten Wert haben (zur Temperaturfunktion der Viskosität vgl. A. H. Nissan, W. Clark und A. W. Nash.²⁴

²³ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 243 (1948).

²⁴ J. of the Inst. of Petroleum 26, Nr. 198, S. 155 (1940).

Die Werte der *kinematischen* Viskosität für die von uns verwendeten *Reinstoffe* enthält Tabelle 7.

Tabelle 7. Kinematische Zähigkeit ν der Reinstoffe bei 20°C.

Reinstoff	ν (c. St.)
Benzol	0,731
Toluol	0,669
Cyclohexan	1,252
Methylcyclohexan	0,942
o-Xylol	0,903
m-Xylol	0,731
p-Xylol	0,747
Pseudocumol	0,998
Äthylbenzol	0,768
Styrol	0,839
Chlorex	1,946

Für Chlorex wurde folgende Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität gefunden:

$$\lg \eta = \frac{783,2}{T} - 2,2966 \quad (0^\circ \text{C} - 50^\circ \text{C})$$

Nach A. H. Nissan und Mitarbeitern ist eine Auswertung der dynamischen Viskosität in bezug auf die Molekülstruktur möglich, wenn man $\lg \eta$ im Vergleich zur reduzierten Temperatur T/T_B (T entspricht dabei der Versuchstemperatur in °K und T_B der Siedetemperatur in °K) betrachtet. Aus der Lage der charakteristischen Kurven (z. B. n-Paraffine, Cycloparaffine, aromatische Kw.) zueinander lassen sich Rückschlüsse auf die Molekülstruktur anderer flüssiger organischer Reinstoffe ziehen. Abb. 5 zeigt, daß die Chlorex-Kurve sich mehr dem Typus der ringförmigen Systeme anpaßt als der der n-Paraffine und des Diäthyläthers mit ihrem kettenförmigen Molekülbau, ein Ergebnis, das mit dem in Kapitel a) und d) gefundenen übereinstimmt.

Bei der Viskosität einer *Mischung* wird nach den Literaturangaben bei Verbindungs- oder Komplexbildung diese relativ zum additiven Verhalten erhöht (konvexe Kurven, unter Umständen sogar mit Maximalpunkten), bei Zerfall assoziierter bzw. komplexer Moleküle erniedrigt (konkave Kurven, unter Umständen sogar mit Minimalpunkten). Zwischen diesen extremen Fällen sind alle Variationen möglich; in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird allerdings ein konkaver Kurvenverlauf gefunden, insbesondere bei idealen oder nahezu idealen Mischungen.

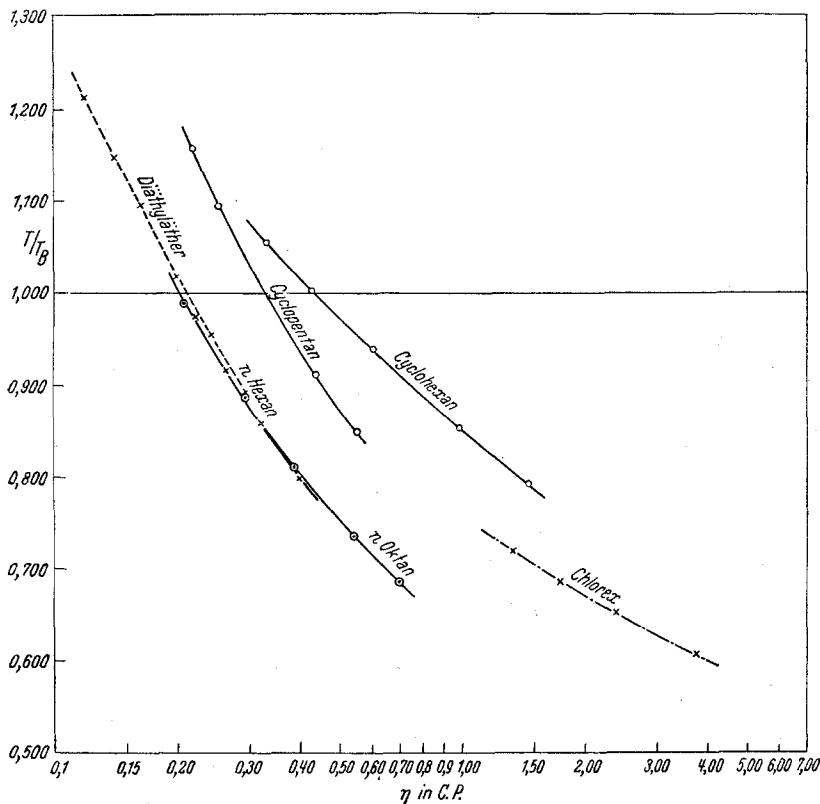


Abb. 5.

Alle η - x -Kurven der von uns untersuchten Mischungen sind *unteradditiv*. Tabelle 8 enthält die Angaben der maximalen Differenzen zwischen den experimentellen und additiven Werten in Prozenten.

f) Abweichungssinn der physikalischen Konstanten oder deren molaren Größen vom additiven Mischungsverhalten.

In binären flüssigen Mischungen zeigen die Konzentrationskurven der verschiedenen physikalischen Eigenschaften und der aus ihnen abgeleiteten molaren Größen im allgemeinen meßbare Abweichungen vom additiven Verhalten, ohne daß hiefür allgemeingültige Regeln angegeben werden können. Tabelle 9 gibt als Beitrag zu dieser Frage die Abweichungsrichtungen für die von uns untersuchten Mischungen wieder, wobei ein + überadditives, ein — unteradditives Verhalten ausdrückt.

Tabelle 8. Maximale Differenzen ($\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{add}}$) der Chlorexmischungen bei 20°C.

Chlorex mit	Δ_{max} (in %)
Benzol	— 19,3
Toluol	— 23,0
Cyclohexan	— 23,3
Methylcyclohexan	— 24,9
Äthylbenzol	— 23,2
n-Propylbenzol	18,8
n-Butylbenzol	— 17,2
n-Hexylbenzol	— 10,3
n-Heptylbenzol	— 7,9
n-Oktylbenzol	— 6,1
m-Xylool	— 20,9
p-Xylool	— 22,4
Pseudocumol	— 17,1
Styrol	— 16,3

Tabelle 9. Abweichungsrichtungen der Konzentrationskurven verschiedener physikalischer Eigenschaften der Mischungen von Chlorex mit verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen bei 20°C.

Chlorex mit	ΔH	ΔC_p	ΔV	ΔR_D	ΔP	γ	ΔE	η
Benzol	+	0	—	0	+	—	—	—
Toluol	+	+	—	0	+	—	—	—
Cyclohexan	+	—	+	0	+	—	—	—
Methylcyclohexan	+	—	+	(—)	+	—	—	—
Äthylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Propylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Butylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Hexylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Heptylbenzol	+	(+)	+	0	+	—	—	—
n-Oktylbenzol	+	(+)	+	0	+	—	—	—
o-Xylool	+	(—)	+	0	+	—	—	—
m-Xylool	+	0	+	0	+	—	—	—
p-Xylool	+	+	(±)	0	+	—	—	—
Pseudocumol	+	(—)	+	0	+	—	—	—
Styrol	(±)	+	—	0	+	—	—	—

Sämtliche Mischungen sind *endotherm* und es zeigt sich, daß außer ΔH auch die vier letzten Spalten ebenfalls jeweils einheitliches Vor-

zeichen haben. ΔR_D ist, wie zu erwarten war, überall praktisch gleich Null. ΔC_p ist überwiegend positiv, was Zunahme von ΔH (der endothermen Mischungsenthalpie) mit steigender Temperatur bedeutet.

ΔV ist bei drei relativ einfachen bzw. starren (Styrol!) Molekülen negativ, was also — entgegen verbreiteten Annahmen — *Kontraktion* bei *endothermer* Mischung bedeutet.

Dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. *L. Ebert*, möchten wir für seine Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit unseren besonderen Dank sagen.

Zusammenfassung.

Es werden die im Titel der Arbeit angeführten physikalischen Größen der *Reinstoffe* Benzol, Toluol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, verschiedener Polymethylbenzole, Äthylbenzol, Styrol und Chlorex in bezug auf deren Molekülbau diskutiert. Ferner wird die gegenseitige Beeinflussung derselben physikalischen Größen der angeführten Reinstoffe und der homologen Reihe der n-Alkylbenzole in *Mischungen* mit Chlorex besprochen.