

Über binäre flüssige Mischungen VII—IX.

Von
H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Februar 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

VII. Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.

Da die Mischungsenthalpien von 1,2-Dichloräthan (DCh) mit den n-Alkylbenzolen im Vergleich zu den entsprechenden Chlorexsystemen sich als erheblich stärker exotherm ergeben haben, war es interessant zu untersuchen, wie sich Naphthen-DCh-Mischungen verhalten. Mit Chlorex zeigen diese Kw. einen außerordentlich großen positiven Wärmebedarf und nähern sich bei der Versuchstemperatur schon stark der Entmischungsgrenze. Auch für Naphthene-DCh ist die Frage nach der Lage von Mischungslücken wichtig.

Die Meßmethodik war dieselbe wie bisher; die Reinstoffe hatten dieselben physikalischen Konstanten wie diese für die beiden Kw. in Arbeit II¹ und für DCh in Arbeit VI² bereits angegeben wurden.

Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

Tabelle 1. Die Mischungswärmen der beiden Systeme für runde Molenbrüche x_{DCh} .

Dichloräthan mit	x_{DCh}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Cyclohexan	+ 157	+ 250	+ 354	+ 406	+ 426	+ 403	+ 347	+ 268	+ 162
Methylcyclohexan	+ 144	+ 247	+ 333	+ 390	+ 406	+ 390	+ 338	+ 260	+ 155

¹ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 223 (1948).

² H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 499 (1948).

Abb. 1 zeigt, daß die Mischungswärmekurven beider Systeme fast symmetrisch, sehr stark und fast gleich stark endotherm sind (Cyclohexansystem: $\Delta H_{\max} = +423 \text{ cal/Mol}$ Mischung; Methylcyclohexansystem: $\Delta H_{\max} = +407 \text{ cal}$).

Die auftretenden hohen positiven ΔH -Werte deuten die Nähe der kritischen Entmischungstemperatur an, die aber, wie die Zustands-

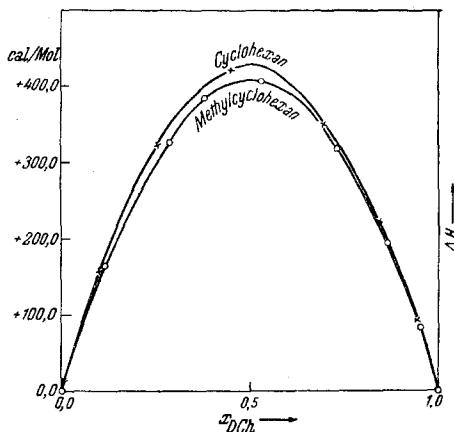


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH der Systeme DCh—Cyclohexan und DCh—Methylcyclohexan ($T = 21^\circ$ bis 22° C.).

diagramme zeigen, nicht mehr im stabilen flüssigen Bereich liegen. Die kleine Differenz der ΔH -Werte liegt in der gleichen Richtung wie bei den Chlorexsystemen.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich noch zwei weitere Vergleiche durchführen, und zwar:

a) Vergleicht man einerseits Benzol mit Toluol, andererseits Cyclohexan mit Methylecyclohexan in ihrem Verhalten als Mischungspartner mit Chlorex, so ergibt sich, daß das Toluolsystem stärker endotherm ist als das Benzolsystem, während umgekehrt das Cyclohexansystem stärker endotherm ist als das Methylcyclohexansystem. Die Veränderung der Mischungswärme, die durch die CH_3 -Substitution hervorgerufen wird, ist also beim aromatischen und hydrierten Ring entgegengesetzt. Bei demselben Vergleich mit DCh als Partner bleibt diese charakteristische Veränderung der Mischungswärme dieselbe, d. h. Benzol und Cyclohexan zeigen in ihren Mischungen mit DCh stärker endotherme ΔH als Toluol und Methylcyclohexan mit DCh.

b) Aus einer Zusammenstellung von V. Taglieber³ ist zu entnehmen,

³ V. Taglieber, Diss. Wien (1945).

daß sich *chlorierte* Substanzen im Vergleich zu *bromierten* mit demselben Mischungspartner stärker exotherm mischen. *E. Baud*⁴ hat am System Dibromäthan—Cyclohexan bei 15 bis 20° C $\Delta H_{\max} = 330 \text{ cal/Mol}$ gemessen; in diesem Fall besitzt also die chlorierte Verbindung eine stärker endotherme Mischungswärme als die bromierte.

b) Die Molwärmen.

Tabelle 2. Die spezifischen Wärmen c_p^{20-21} der beiden Naphthensysteme.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan .	0,434	0,413	0,396	0,381	0,366	0,353	0,342	0,331	0,322	0,314	0,307
Methylcyclo- hexan . . .	0,444	0,428	0,412	0,397	0,383	0,370	0,357	0,344	0,332	0,319	0,308

ΔC_p ist bei beiden Systemen *negativ*, und zwar ist $\Delta C_{p(\min)}$ beim Cyclohexansystem — 3,4% und beim Methylcyclohexansystem — 1,9%. Mit fallender Temperatur steigt demnach beim Cyclohexansystem das positive ΔH rascher noch weiter an als beim Methylcyclohexansystem, was eine raschere Annäherung an die kritische Mischungstemperatur bedeutet.

c) Die Molvolumina.

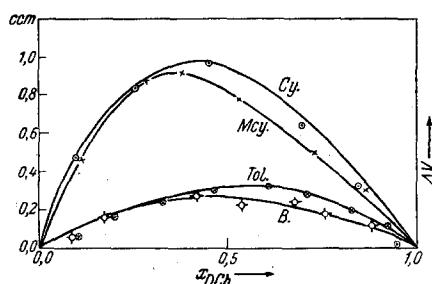


Abb. 2. ΔV -Werte der Naphthensysteme bei 20° C (zum Vergleich die ΔV -Werte der Systeme DCh—Benzol und DCh—Toluol).

Tabelle 3. Die Dichten d_2° der beiden Naphthensysteme.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Cyclohexan .	0,7781	0,810	0,844	0,881	0,925	0,970	1,018	1,069	1,126	1,186	1,2508
Methylcyclo- hexan . . .	0,7689	0,796	0,828	0,863	0,902	0,945	0,992	1,046	1,107	1,172	1,2506

⁴ *E. Baud*, in *Landolt-Börnstein*, Bd. III c, S. 1824.

Beide Systeme zeigen deutliche Dilatation; die des Cyclohexan-systems ist die etwas größere. Beide ΔV -Kurven sind unsymmetrisch. Das etwas stärker endotherme System mit Cyclohexan zeigt auch die größere Dilatation: $\Delta V_{\text{max}} = +1,02\%$ (Methylcyclohexansystem: $\Delta V_{\text{max}} = +0,84\%$).

Die Ergebnisse der von *Pahlavouni* am System DCh—Cyclohexan vorgenommenen Dichtemessungen, die uns nur in der Wiedergabe von *J. Timmermans*⁵ zur Verfügung standen, stimmen mit unseren Dichtewerten sehr gut überein.

d) Die Zustandsdiagramme.⁶

1. Das System DCh—Cyclohexan.

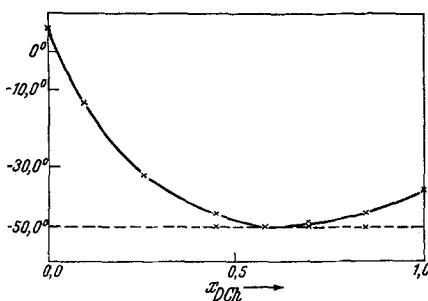


Abb. 3. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Cyclohexan.

Tabelle 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Cyclohexan.

x_{DCh}	Erstarrungspunkt °C	Eutektikum °C
Cyclohexan	+ 6,2	
0,100	— 13,2	
0,255	— 32,1	
0,451	— 42,4	— 45,5
0,577	— 45,4	— 45,5
0,695	— 44,6	— 45,5
0,846	— 42,0	— 45,5
0,944	— 39,0	
Dichloräthan	— 35,7	

Beide Kurvenäste des Diagramms sind ungewöhnlich stark konkav, was aber mit dem stark endothermen ΔH gut übereinstimmt. Dadurch bedingt, liegt das Eutektikum verhältnismäßig hoch (eutektischer Punkt bei $x_{\text{DCh}} = 0,59$ und bei $-45,5^{\circ}\text{C}$). Die kritische Mischungstemperatur dürfte nicht viel unterhalb der des Eutektikums liegen.

⁵ *J. Timmermans*, Les solutions concentrées, S. 182. Paris. 1936.

⁶ Diese Messungen wurden gemeinsam mit *R. Reiberger* durchgeführt.

Die Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und molaren Schmelzwärmen L_F aus den Grenztangentialen der Kurvenäste ergibt:

	T_F (°K)	E_0''	L_F
Cyclohexan	279,4	19,2°	682 cal/Mol
Dichloräthan	237,5	5,6°	1985 ,,

Der L_F -Wert des Cyclohexans stimmt mit den besten Literaturwerten und der des Dichloräthans mit den von uns früher gefundenen sehr gut überein.

2. Das System DCh—Methylcyclohexan.

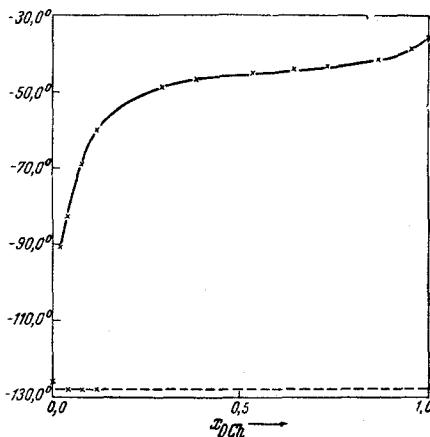


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Methylcyclohexan.

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Methylcyclohexan.

x_{DCh}	Erstarrungspunkt °C	Eutektikum °C
Methylcyclohexan	— 126,0	
0,020	— 90,7	
0,040	— 82,5	— 128,0
0,078	— 68,9	— 128,0
0,116	— 59,5	— 128,0
0,288	— 48,7	
0,380	— 46,6	
0,531	— 45,0	
0,641	— 44,0	
0,729	— 43,3	
0,866	— 41,4	
0,925	— 38,6	
Dichloräthan	— 35,8	

Abb. 4 zeigt einen Kurvenverlauf, wie dieser bereits beim System Chlorex—Methylcyclohexan gefunden worden war, hervorgerufen einerseits durch die sehr große Differenz der Erstarrungspunkte der beiden Reinstoffe und andererseits durch die stark endothermen ΔH -Werte. Der Infektionspunkt des vom DCh ausgehenden Kurvenastes liegt bei $x_{DCh} = 0,53$. Das Eutektikum liegt bei $-128,0^\circ C$; der eutektische Punkt ist zu nahe dem Erstarrungspunkt des reinen Methylcyclohexans, um bestimmbar zu sein.

Für die molare Gefrierpunktserniedrigung und die molare Schmelzwärme des reinen DCh errechneten wir: $E_0'' = 5,8^\circ$ und $L_F = 1942 \text{ cal}$, in guter Übereinstimmung mit den bereits von uns gefundenen Werten.

Zusammenfassung.

Die beiden untersuchten Systeme zeigen hohe endotherme Mischungswärmen. Der Temperaturkoeffizient der Mischungswärmen ist in beiden Fällen negativ. Beide Systeme zeigen starke Volumsdilatationen. Die Zustandsdiagramme weisen ein Eutektikum auf; die Kurvenäste der Diagramme deuten darauf hin, daß die kritische Mischungstemperatur nicht viel unterhalb der Eutektika liegen dürfte.

VIII. Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Polymethylbenzolen.

Bei den entsprechenden Chlorexsystemen verursacht eine Kernmethylierung annähernd dieselbe Vergrößerung des positiven Wärmebedarfes wie die Verlängerung der normalen Seitenkette; d. h. es ist dort energetisch gleichgültig, ob z. B. im Toluol die Seitenkette um eine CH_2 -Gruppe verlängert oder aber in den aromatischen Kern eine weitere CH_3 -Gruppe eingeführt wird. Um zu prüfen, ob dies nur mit Chlorex der Fall ist, oder ob diese Erscheinung eine allgemeine ist, wurden die Mischungswärmen von Dichloräthan (DCh) mit den verschiedenen Polymethylbenzolen bestimmt.

Die angewandte Meßmethodik ist dieselbe wie bisher; die physikalischen Konstanten der Reinstoffe wurden in den vorhergehenden Arbeiten bereits angegeben. Die gewählten Abkürzungen sind ebenfalls die gleichen wie in Arbeit I festgelegt.

Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

Abb. 5 zeigt, daß 1. alle ΔH -Kurven exotherm-endotherm sind und daß sich dieser Kurvenverlauf noch mit wachsender Zahl der substi-

Tabelle 6. Die Mischungswärmen der Systeme DCh mit den Polymethylbenzolen für runde Molenbrüche x_{DCh} .

Dichloräthan mit	x_{DCh}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
o-Xylo... .									+ 13,2
m-Xylo... .	- 16,2	- 22,8	- 21,7	- 14,0	- 3,3	+ 9,5	+ 19,7	+ 23,5	+ 17,3
p-Xylo... .	- 22,3	- 30,5	- 31,0	- 26,6	- 17,0	- 7,5	+ 2,3	+ 10,7	+ 11,1
Pseudocumol	- 22,0	- 30,5	- 31,0	- 24,0	- 4,1	+ 15,9	+ 24,8	+ 26,3	+ 22,0

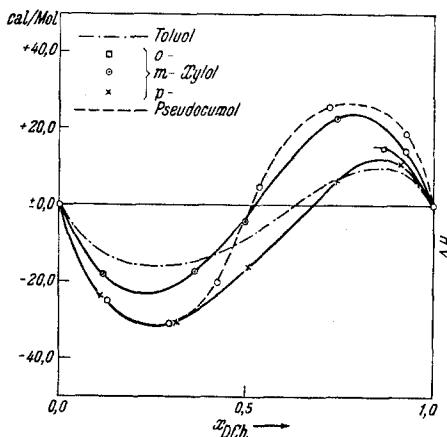


Abb. 5. Die Mischungswärmen ΔH der Systeme DCh mit den verschiedenen Polymethylbenzolen ($T = 20^\circ$ bis $21^\circ C$).

tuierten CH_3 -Gruppen stärker ausprägt und 2. daß die Kw.-reichen Seiten immer endotherm sind. Das Verhalten an der DCh-Seite ist also dasselbe wie bei den entsprechenden n-Alkylbenzolen, während das Verhalten an der Kw.-reichen Seite dem der n-Alkylbenzole gerade entgegengesetzt ist, und zwar so, daß speziell sich viel Pseudocumol mit wenig DCh annähernd ebenso exotherm wie p-Xylo mischt, während viel DCh mit wenig Pseudocumol sich etwas stärker endotherm mischt als mit wenig m-Xylo.

Da sich der Nullpunkt von ΔH mit steigender Methylierung immer mehr gegen $x \rightarrow 0,5$ verschiebt, könnte vom Pseudocumol an eine weitere CH_3 -Substitution den gesamten Kurvenverlauf in Richtung eines größeren positiven Wärmebedarfes verschieben.

Jedenfalls steht fest, daß sich mit DCh als Lösungspartner die Verlängerung der normalen Seitenkette energetisch ganz anders auswirkt als die entsprechende Vermehrung der CH_3 -Gruppen im Benzolkern. Es hängt demnach die Wirkung der Substitution stark vom jeweiligen gleichbleibenden Lösungspartner ab.

b) Die Molwärmen.

Tabelle 7. Die spezifischen Wärmenden c_p^{21} der verschiedenen Systeme.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
o-Xylool	0,410									0,325	0,302
m-Xylool	0,411	0,387	0,377	0,369	0,362	0,356	0,352	0,348	0,340	0,325	0,305
p-Xylool	0,401	0,389	0,378	0,369	0,359	0,351	0,344	0,336	0,330	0,321	0,309
Pseudocumol	0,413	0,400	0,387	0,376	0,367	0,364	0,359	0,351	0,338	0,322	0,305

Die ΔC_p -Werte zeigen wechselndes Vorzeichen, und zwar sind diese negativ, wenn ΔH exotherm ist, und positiv, wenn ΔH endotherm ist. Dies bedeutet, daß sich bei steigender Temperatur der wechselnde Charakter der ΔH Kurven noch verstärken wird, während bei tieferer Temperatur Annäherung an „athermisches“ Verhalten auftritt.

Tabelle 8. $\Delta C_p(\text{min})$ und $\Delta C_p(\text{max})$ der DCh—Polymethylbenzol-Systeme.

Dichloräthan mit	$\Delta C_p(\text{min})$	$\Delta C_p(\text{max})$
p-Xylool	— 0,8%	+ 1,2%
m-Xylool	— 3,4%	+ 3,9%
Pseudocumol	— 2,3%	+ 3,0%

Nimmt man — als erste Näherung — die ΔC_p -Werte als temperaturkonstant an, so berechnet man aus Tabelle 8 folgende Temperaturen, bei denen Athermie zu erwarten ist: beim p-Xylosystem zirka -24°C , beim m-Xylosystem zirka $+3^\circ\text{C}$ und beim Pseudocumolsystem zirka -8°C .

c) Die Molvolumina.

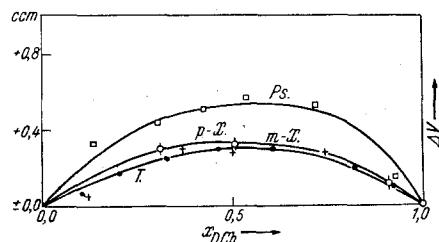
Abb. 6. ΔV -Werte der DCh—Polymethylbenzol-Systeme bei 20°C .

Tabelle 9. Die Dichten d_{20}^{20} der untersuchten Systeme.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
<i>o</i> -Xylol . . .	0,8773									1,199	1,2510
<i>m</i> -Xylol . . .	0,8646	0,888	0,915	0,943	0,976	1,011	1,050	1,093	1,140	1,189	1,2498
<i>p</i> -Xylol . . .	0,8608	0,887	0,915	0,943	0,976	1,010	1,050	1,092	1,141	1,190	1,2510
Pseudocumol	0,8783	0,899	0,921	0,949	0,975	1,008	1,045	1,086	1,132	1,184	1,2508

Abb. 6 zeigt, daß in allen Systemen durchwegs — also auch in den exothermen Bereichen — Dilatationen auftreten, die mit der Zahl der substituierten CH_3 -Gruppen ansteigen. Für die isomeren Xylole sind

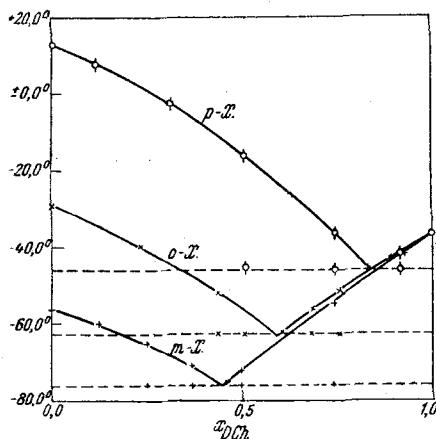


Abb. 7. Die Zustandsdiagramme von DCh mit den drei Xylen.

Tabelle 10. Die Zustandsdiagramme von DCh mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol.*DCh mit o-Xylol.**DCh mit m-Xylol.*

x_{DCh}	Erstarrungs- punkt °C	Eutektikum °C	x_{DCh}	Erstarrungs- punkt °C	Eutektikum °C
<i>o</i> -Xylol	— 29,1		<i>m</i> -Xylol	— 56,0	
0,234	— 39,5		0,119	— 59,5	
0,433	— 52,0	— 62,5	0,248	— 65,0	— 75,8
0,605	— 61,9	— 62,7	0,364	— 70,6	— 76,0
0,682	— 55,5	— 62,6	0,457	— 74,5	
0,754	— 51,0	— 62,7	0,498	— 71,6	— 76,0
0,885	— 43,1		0,742	— 54,5	— 75,9
Dichloräthan	— 35,9		0,925	— 40,7	
			Dichloräthan	— 35,9	

diese innerhalb der Meßfehlergrenze gleich groß. Es soll darauf hingewiesen werden, daß das beim Äthylbenzolsystem gefundene ΔV_{\max} (+ 0,47%) größer als das bei den Xylenen gefundene (+ 0,33%) ist, während ΔV_{\max} des n-Propylbenzolsystems wesentlich kleiner (+ 0,23%) ist, als dieses beim Pseudocumolsystem gefunden wurde (+ 0,57%).

d) Die Zustandsdiagramme (s. Abb. 7 und Tabelle 10 auf S. 516).

DCh mit p-Xylol.

x_{DCh}	Erstarrungspunkt °C	Eutektikum °C
p-Xylol	+ 13,2	
0,112	+ 8,2	
0,311	— 2,7	
0,509	— 16,1	— 45,7
0,743	— 36,7	— 45,9
0,916	— 41,4	— 46,2
Dichloräthan	— 35,9	

In den durchwegs einfachen eutektischen Diagrammen verschiebt sich der eutektische Punkt — wie üblich — auf die Seite des tiefer erstarrenden Reinstoffes. Der Verlauf der Schmelzkurven entspricht dem Betrag und Vorzeichen der ΔH -Werte: im Kw.-reichen exothermen Gebiet sind sie konkav gekrümmt, im DCh-reichen endothermen Gebiet nahezu linear. Die Abweichungen der drei vom reinen DCh ausgehenden Äste dürften wohl noch in die Fehlertoleranz der Temperaturmessung (0,2°) fallen.

Da aus bereits mitgeteilten Gründen⁷ nur das p-Xylol als reinst anzusehen ist, wurden aus seiner Kurve die beiden molaren Gefrierpunktserniedrigungen und die molaren Schmelzwärmen berechnet:

	T_F (°K)	E_0''	L_F
p-Xylol	286,4	4,2°	4138 cal/Mol
Dichloräthan	237,3	5,8°	1932 „

Diese Werte stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

Zusammenfassung.

Die Mischungswärmekurven aller untersuchten Systeme zeigen exotherm-endothermen Verlauf; auch die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen hat wechselndes Vorzeichen, und zwar so, daß bei tieferen Temperaturen eine Athermie der Systeme zu erwarten ist. Es

⁷ H. Tschauder, Mh. Chem. 79, 233 (1948).

treten durchwegs Volumdilatationen auf, die sich mit der Zahl der CH_3 -Substituenten vergrößern. Die Zustandsdiagramme weisen Eutektika auf.

IX. Mischungswärme, Molwärme und Volumeffekt im System 1,2-Dichloräthan—Styrol.

Bei der Gegenüberstellung der Systeme Chlorex—Styrol und Chlorex—Äthylbenzol (s. Arbeit IV)⁸ wurde festgestellt, daß die konjugierte Doppelbindung des Styrolmoleküls offenbar eine Verfestigung des innermolekularen Gefüges der Mischungen bedingt, indem beim Styrolsystem einerseits die Mischungswärmen in exothermer Richtung und andererseits die auftretenden Volumeffekte in Richtung einer stärkeren Kontraktion verschoben werden. Es war nun zu prüfen, ob diese Wirkung der Doppelbindung auch bei Dichloräthan (DCh) als Mischungspartner auftritt.

Die Meßmethodik war dieselbe wie bisher; die Reinstoffe hatten dieselben physikalischen Konstanten wie diese für Styrol in Arbeit IV und für Dichloräthan in Arbeit VI angegeben wurden.

Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

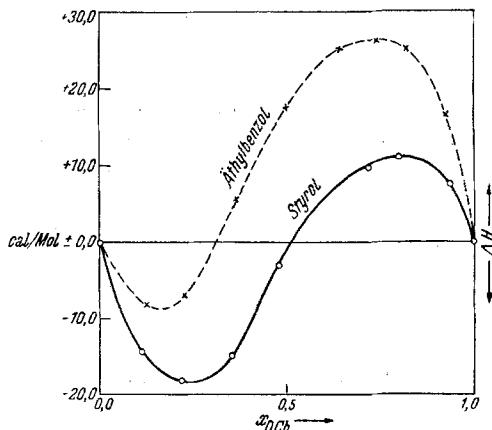


Abb. 8. Die Mischungswärmen ΔH bei $21,5^\circ \text{C}$ des Systems DCh—Styrol (zum Vergleich die ΔH -Kurve des Systems DCh—Äthylbenzol bei derselben Versuchstemperatur).

Der Verlauf der ΔH -Kurve zeigt wechselndes Vorzeichen, und zwar exotherme ΔH -Werte im Bereich großer Styrolkonzentrationen und endotherme ΔH im DCh-reichen Gebiet. Abb. 8 zeigt sehr schön, daß

⁸ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 243 (1948).

Tabelle 11. Die Mischungswärmen der Systeme DCh—Styrol und DCh—Äthylbenzol für runde Molenbrüche x_{DCh} .

Dichlor-äthan mit	x_{DCh}									Ver- suchs- temp. °C
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Styrol ..	-13,6	-18,0	-17,8	-10,5	-1,3	+ 5,5	+ 9,5	+ 11,0	+ 9,6	21,5°
Äthyl- benzol	- 8,0	- 8,5	- 1,0	+ 9,5	+ 17,5	+ 24,0	+ 26,5	+ 26,0	+ 19,0	21,5°

auch in diesem Fall die gesamte Kurve in exothermer Richtung verschoben ist, wenn man die Styrolkurve mit der des Äthylbenzols vergleicht.

b) Die Molwärmen.

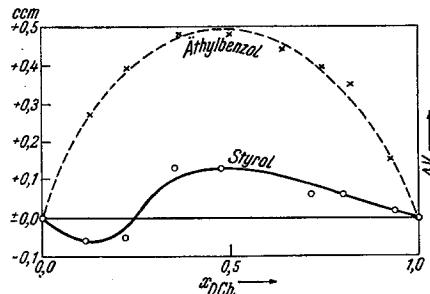
Tabelle 12. Die spezifischen Wärmen c_p^{21} des Systems DCh—Styrol.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,0	1,0
Styrol	0,407	0,400	0,391	0,381	0,370	0,358	0,347	0,337	0,328	0,318	0,310

ΔC_p ist positiv annähernd im gleichen Gebiet, in dem ΔH exotherm ist und negativ dort, wo ΔH endotherm ist; allerdings fallen die ΔC_p -Werte nahezu noch in die Fehlergrenzen.

Die angegebenen Vorzeichen von ΔC_p würden bedeuten, daß mit steigender Temperatur eine Annäherung an „athermisches“ Verhalten unter Umständen stattfindet.

c) Die Molvolumina.

Abb. 9. Die Volumeffekte ΔV beim System DCh—Styrol bei 20°C (zum Vergleich die ΔV -Werte des Systems DCh—Äthylbenzol).

In Abb. 9 wurde durch die Meßpunkte, die insgesamt von Null nur wenig abweichen, die wahrscheinlichste Kurve gelegt; diese ΔV -Kurve

Tabelle 13. Die Dichten d_{20}^{20} des Systems DCh—Styrol.

Dichloräthan mit	x_{DCh}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Styrol . . .	0,9058	0,929	0,956	0,982	1,012	1,045	1,079	1,118	1,159	1,200	1,2499

zeigt dann als einzige aller DCh-Systeme im exothermen Gebiet eine wenn auch schwache Kontraktion. Im übrigen bedingt auch in diesem Fall die Doppelbindung im Styrolmolekül gegenüber der Einfachbindung beim Äthylbenzol eine starke Verschiebung von ΔV in Richtung einer Verminderung des Mischungsvolumens, wie dies auch beim Chlorexsystem der Fall war.