

## **Schmelzdiagramme der Systeme Tetrachlormethan (TCM) mit Diäthylamin (DÄÄ) und Triäthylamin (TÄÄ)**

Von H. SCHIRGE und H. J. BITTRICH

Mit 5 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Es wurden die Schmelzgleichgewichte der Systeme Tetrachlormethan-Diäthylamin und Tetrachlormethan-Triäthylamin bestimmt. Während im ersten ein normaler eutektischer Punkt mit Mischkristallbildung in den Bereichen hoher Konzentration auftritt, erfolgt beim zweiten die Bildung eines 1:1-Adduktes, was durch Elektronen-Donator-Akzeptorwechselwirkung erklärt werden kann.

---

### **Einleitung**

In den letzten Jahren haben sich mehrere Arbeiten mit der Wechselwirkung zwischen Tetrachlormethan (TCM) mit Aminen beschäftigt<sup>1-7</sup>). KILIAN und BITTRICH<sup>8</sup>) bestimmten  $\Delta G^E$  über statische Dampfdruckmessungen im System Diäthylamin (DÄÄ)—TCM.  $\Delta G^E$  ist negativ und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Durch Bestimmung der Schmelzdiagramme der Systeme TCM—DÄÄ und TCM—Triäthylamin (TÄÄ) sollte festgestellt werden, ob die Wechselwirkungen in diesen Mischungen zu einer Verbindungsbildung führen.

---

<sup>1</sup>) A. N. SHARPE u. S. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2974 und **1964**, 2340.

<sup>2</sup>) M. ASSCHER u. D. J. VOFSI, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2261.

<sup>3</sup>) R. W. FOSTER, Chem. and Ind. **1960**, 1354.

<sup>4</sup>) R. F. COLLINS, Chem. and Ind. **1957**, 704.

<sup>5</sup>) D. P. STEVENSON u. G. M. COPPINGER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 149 (1962).

<sup>6</sup>) T. SHIBUYA, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 896 (1964).

<sup>7</sup>) G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, J. prakt. Chem. **20**, 323 (1963).

<sup>8</sup>) H. KILIAN u. H. J. BITTRICH, Z. physik. Chem. **230**, 383 (1965).

## Experimentelles

### Apparatur

Abb. 1 zeigt die Apparatur nach HENNING<sup>9)</sup>. Flüssiger Stickstoff befindet sich in dem mit einem Gummistopfen fest verschlossenen Dewargefäß, Durch den Stopfen führt ein Steigrohr (Kapillare 3 mm Ø), daß außerhalb des Dewars isoliert und im Flüssigkeitsbad

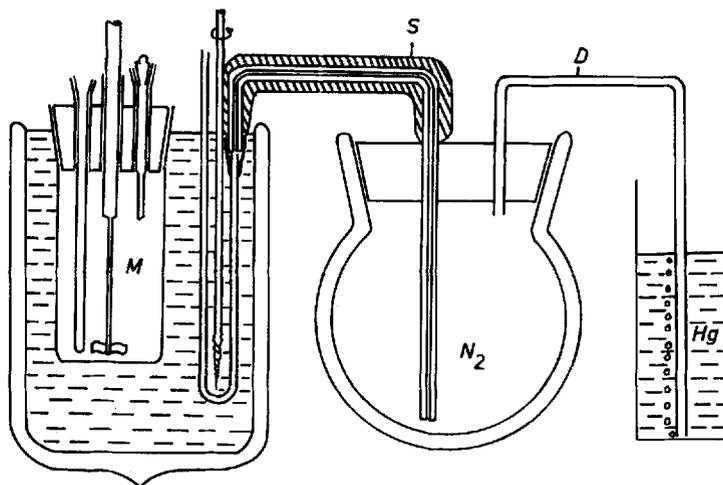


Abb. 1. Verwendete Apparatur zur Schmelzpunktbestimmung M = Meßgefäß, S = Steigrohr, D = Druckausgleichsrohr

mit einem U-Rohr verbunden ist. Ein Druckausgleichsrohr wird in eine Quecksilbersäule geleitet, durch deren Höhe die Abkühlungsgeschwindigkeit reguliert wird. Als Badflüssigkeit wird Petroläther benutzt. In der Umgebung des U-Rohres ist ein kräftiger Rührer angebracht, um eine gleichmäßige Abkühlung innerhalb der Badflüssigkeit zu erreichen. Als Meßgefäß wird eine modifizierte Apparatur nach KOHLER und MUNN<sup>10)</sup>. Das Gefäß wird ohne Vakuummantel verwendet, da sonst die Meßflüssigkeit zu langsam der Abkühlung des Bades folgt. An Stelle des Magnetrührers wird ein KPG-Rührer eingebaut. Das unten geschlossene Rohr dient als Temperaturmeßzelle, die andere Durchführung im Schliffstopfen wird zum Einfüllen der Substanzen benutzt. Dampfdruckverluste werden nach dem Vorschlag von ROTT und KOHLER<sup>11)</sup> vermieden.

### Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platinwiderstandsthermometer in WHEATSTONE-Brückenschaltung (Brückenstrom 2 mA). Durch richtige Wahl der Vergleichswiderstände waren noch 0,01 Ohm ablesbar. Zur Eichung des Thermometers wurde die CALLENDARsche Gleichung benutzt:

$$R_T = 100,18 (1 + 3,86727 \cdot 10^{-3}t - 2,11182 \cdot 10^{-7}t^2).$$

<sup>9)</sup> F. HENNING, Temperaturmessung. Barth-Verlag Leipzig 1951.

<sup>10)</sup> R. J. MUNN u. F. KOHLER, Mh. Chem. **91**, 381 (1960).

<sup>11)</sup> E. ROTT u. F. KOHLER, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).

Für Temperaturen unter 0 °C wurden in der beschriebenen Apparatur mit dem Platinwiderstandsthermometer die Schmelzpunkte der bei HENNING<sup>9)</sup> angegebenen Testsubstanzen Toluol und Chlorbenzol bestimmt. Diese Werte lagen auf der verlängerten Geraden der CALLENDARSCHEN Gleichung, so daß die mit dieser Gleichung erhaltene Eichkurve auch für die tiefen Temperaturen anwendbar war.

### Reinigung der Substanzen

Die von den VEB Leuna-Werken „Walter Ulbricht“ gelieferten Amine wurden durch fraktionierte Destillation über KOH gereinigt. Die Reinigung von TCM erfolgt nach WEISSBERGER<sup>12)</sup>. Tab. 1 zeigt die Siedepunkte, Schmelzpunkte und Brechungsindices im Vergleich mit den bei WEISSBERGER<sup>12)</sup> angegebenen Werten.

### Messung

Die Substanzen wurden in das Meßgefäß gedrückt und durch Differenzwägung die Mengen bestimmt. Nach Temperaturlausgleich wurde das Druckausgleichsrohr vom Dewar mit dem flüssigen Stickstoff zur Quecksilbersäule angeschlossen. Der flüssige Stickstoff wurde wegen Teilverdampfung durch eigenen Überdruck durch die Kapillare in das U-Rohr gedrückt, verdampfte dort und kühlte die Badflüssigkeit ab. Durch Einstellen der Höhe der Quecksilbersäule wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit auf 1 Grad pro Minute geregelt. Mit der WHEATSTONE-Brücke wurde aller zwei oder fünf Minuten abgelesen und für diesen Wert aus der Eichkurve die entsprechende Temperatur abgelesen. (T-t Kurve für den eingewogenen Molenbruch). Wie die Abkühlungskurven zeigen, ergab sich erst unter -110 °C eine nicht konstante Abkühlungsgeschwindigkeit, die die Umwandlungspunkte aber noch deutlich erkennen ließ.

Tabelle 1

	gemessen	Literatur
TCM	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 76,7 \text{ °C}$	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 76,75 \text{ °C}$
	$t_{\text{Smp}} = -22,9 \text{ °C}$	$t_{\text{Smp}} = -22,99 \text{ °C}$
	$n_{\text{D}}^{20} = 1,46070$	$n_{\text{D}}^{20} = 1,46030$
DÄA	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 55,6 \text{ °C}$	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 55,2 \text{ °C}$
	$t_{\text{Smp}} = -49,9 \text{ °C}$	$t_{\text{Smp}} = -50,0 \text{ °C}$
	$n_{\text{D}}^{20} = 1,38475$	$n_{\text{D}}^{20} = 1,38637$
TÄA	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 88,8 \text{ °C}$	$t_{\text{Sdp}}^{760 \text{ Torr}} = 89,35 \text{ °C}$
	$t_{\text{Smp}} = -112,0 \text{ °C}$	$t_{\text{Smp}} = -114,7 \text{ °C}$
	$n_{\text{D}}^{20} = 1,40015$	$n_{\text{D}}^{20} = 1,40101$

### Meßergebnisse

Die Abb. 2 und 3 zeigen Ausschnitte der Abkühlungskurven der Systeme DÄA—TCM (insgesamt Meßpunkte bei 27 Molenbrüchen) und TÄA—TCM

<sup>12)</sup> A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK u. E. E. TOOPS, „Technique of organic chemistry“ Vol. VII, New York 1955.

(insgesamt Meßpunkte bei 32 Molenbrüchen). Die gestrichelten Linien geben die von der extrapolierten Geraden abweichende experimentelle Kurven wieder. Diese entstanden bei Erreichen der Liquiduskurve durch Unterkühlungen und beim zweiten Knickpunkt durch ein zu schnelles Stehenbleiben des Rührers. Im System DÄÄ—TCM ergab sich im Molenbereich  $x = 0,31$  bis

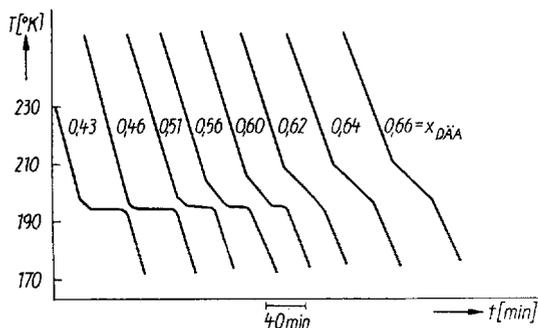


Abb. 2. Abkühlungskurven im System DÄÄ-TCM

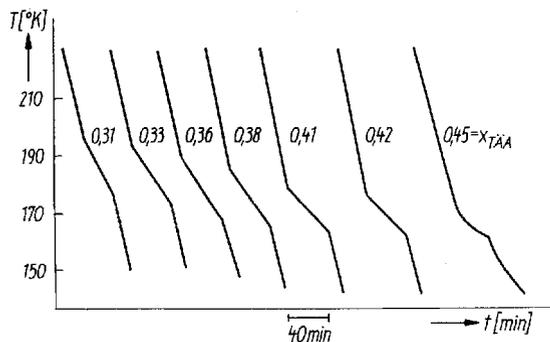


Abb. 3. Abkühlungskurven im System TÄÄ-TCM

$x = 0,60$  ein Haltepunkt. Bei der Herstellung der Mischung TÄÄ—TCM setzte bereits eine Reaktion ein, die zum Hydrochlorid führte. Durch die Versuchsanordnung fiel nur wenig Niederschlag aus, so daß die dritte Komponente vernachlässigt werden konnte. Vom Molenbruch  $x = 0,45$  bis  $x = 0,92$  ergab sich beim Erstarren eine glasklare, harte Masse. Der beim Mischen aufgetretene Niederschlag löste sich dabei auf und fiel beim Erwärmen wieder aus. Im übrigen Bereich erstarrt die Mischung kristallin. Von  $x = 0,92$  bis  $x = 1,00$  war die Soliduskurve durch große Unterkühlungen nicht bestimmbar.

Die aus den Abkühlungskurven ersichtlichen Knick- und Haltepunkte ergeben die Temperaturwerte der Liquidus- und Soliduskurve im Schmelzdiagramm. In den Abb. 4 und 5 sind die Schmelzdiagramme beider Systeme dargestellt.

### Diskussion der Meßergebnisse

Abb. 4 zeigt, daß zwischen DÄÄ und TCM im festen Zustand eine Mischungslücke besteht. Am eutektischen Punkt liegt eine Mischung von zwei verschiedenen zusammengesetzten Mischkristallen von  $x_{D\ddot{A}A} = 0,30$  und  $x_{D\ddot{A}A} = 0,62$  vor. Mit der angewandten Methode der thermischen Analyse läßt sich in diesem System keine Verbindungsbildung nachweisen.

Das Schmelzdiagramm TÄA—TCM (Abb. 5) zeigt bis  $x_{T\ddot{A}A} = 0,45$  und ab  $x_{T\ddot{A}A} = 0,92$  völlige Mischbarkeit beider Komponenten. Unterhalb der Soliduskurve liegen nur Mischkristalle in Form einer festen Lösung vor. Dieser Kurvenverlauf wird im Molenbereich  $x_{T\ddot{A}A} = 0,45$  bis  $x_{T\ddot{A}A} = 0,92$  durch eine Verbindungsbildung unterbrochen. Das Maximum befindet sich bei  $x_{T\ddot{A}A} = 0,5$ . Die Mischungen der beiden Minima erstarren einheitlich.

Entsprechend der Lage des Maximums ergibt sich eine Zusammensetzung der Verbindung im Verhältnis 1:1, was auf einen EDA-Komplex zwischen dem Amin als Elektronendonator und TCM als Elektronenacceptor hinweist. Das sehr flache Maximum in Abb. 5 erklärt sich dadurch, daß das Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoffen und Komplex stark nach der Seite der Ausgangsstoffe verschoben ist.

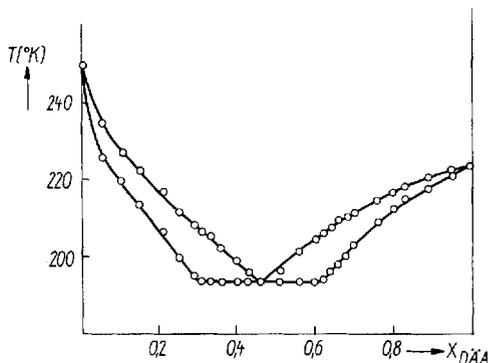


Abb. 4. Schmelzdiagramm DÄA-TCM

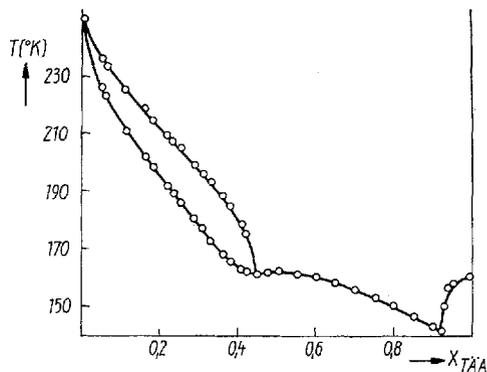


Abb. 5. Schmelzdiagramm TÄA-TCM

Merseburg, Technische Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“  
Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1966.