

Über binäre flüssige Mischungen VI.

Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeneffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Benzol und *n*-Alkylbenzolen.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

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

In Fortsetzung der begonnenen systematischen Untersuchung von binären flüssigen Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich wurde in dieser Arbeit 1,2-Dichloräthan (DCh) als gleichbleibende Komponente gewählt; dieser Stoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel (z. B. für Fette, Harze, Kautschuk usw.), so daß seine quantitative Charakteristik als Lösungspartner größeres, auch technisches Interesse besitzt.

Meßmethodik. Die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen wurden in demselben Mischungskalorimeter und wie in Arbeit I¹ durchgeführt. Dasselbe gilt auch für die Dichtemessung und die Aufnahme der Erstarrungskurven. Die verwendeten Abkürzungen sind dieselben, wie in Arbeit I¹ angegeben.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

1,2-Dichloräthan. Das käufliche Produkt „Merck p. A.“ wurde über CaCl_2 getrocknet und in einer 20-cm-Kolonnen mit *Greiner-Friedrich-Füllkörpern* fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion hat die folgenden physikalischen Konstanten:

M 98,97; Sdp. 83,1° C; Schmp. — 35,8° C \pm 0,1°; c_p^{21} 0,307 cal;

d_{20}^{20} 1,2504 \pm 0,0005; n_D^{20} 1,44445 \pm 0,00012;

ϵ^{20} 10,55 \pm 0,03 ($\lambda = 300$ m); γ^{20} 32,45 \pm 0,15 dyn/cm;

η^{20} 0,819 \pm 0,002 c. P.

Das verwendete *Benzol* und die zur Verwendung kommenden *n-Alkylbenzole* sind dieselben Präparate, die für die Chlorexmischungen genommen wurden:

¹ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

Für die Dichte des DCh und Benzols als $f(t)$ finden wir:

DCh: $d_t = 1,2777 - 0,00138 \cdot t$ (0° bis 50° C).

Benzol: $d_t = 0,8993 - 0,00104 \cdot t$ (0° bis 50° C).

Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

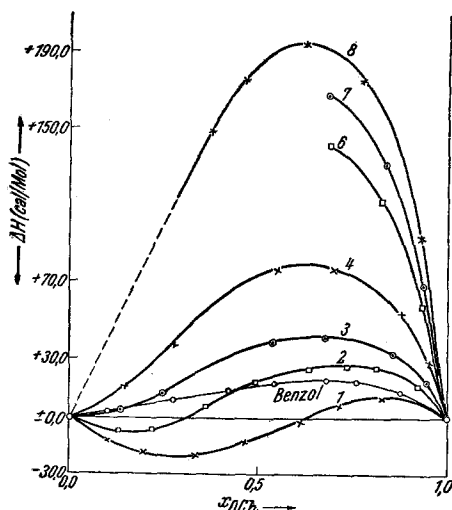


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH von DCh mit Benzol und den verschiedenen n-Alkylbenzolen ($T = 21,5$ bis $23,0^\circ$ C).

Tabelle 1.

Dichloräthan mit	x_{DCh}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Benzol	+ 3,0	+ 6,0	+ 9,5	+ 12,0	+ 15,5	+ 18,0	+ 19,0	+ 16,0	+ 11,0
Toluol	- 13,0	- 20,0	- 21,0	- 16,0	- 9,5	- 2,5	+ 5,0	+ 9,0	+ 8,5
Äthylbenzol	- 8,0	- 8,5	- 1,0	+ 9,5	+ 17,5	+ 24,0	+ 26,5	+ 26,0	+ 19,0
n-Propylbenzol . .	+ 2,0	+ 8,0	+ 19,0	+ 29,5	+ 37,0	+ 41,0	+ 42,5	+ 38,5	+ 28,0
n-Butylbenzol . . .	+ 9,5	+ 26,5	+ 44,0	+ 61,0	+ 73,0	+ 79,5	+ 79,5	+ 71,0	+ 49,0
n-Hexylbenzol . . .							+ 140	+ 122	+ 83,0
n-Heptylbenzol . .							+ 166	+ 144	+ 97,0
n-Oktylbenzol . . .			+ 120	+ 157	+ 183	+ 194	+ 188	+ 169	+ 119

Abb. 1 enthält die Meßpunkte (die Nummer der Kurven ist die C-Zahl der normalen Seitenkette des betreffenden n-Alkylbenzols); Tabelle 1 gibt die aus den experimentell gefundenen Werten extrapolierten ΔH -Werte für runde Molenbrüche x_{DCh} wieder.

Allgemein stellen wir aus Abb. 1 fest, daß 1. nur die Kurve des Systems DCh—Benzol in ihrem Gesamtverlauf nicht zu den folgenden

Kurven paßt, 2. vom Toluolsystem angefangen die ΔH - x -Kurven in ihrer Gesamtheit immer stärker endotherm werden, 3. auf der DCh-reichen Seite bei *allen* Systemen endotherme Mischungswärmen — monoton mit der Länge der Kette steigend — auftreten und daß aber 4. auf der DCh-armen Seite das System DCh—Toluol schwach exotherm ist, von da ab aber jede CH_2 -Gruppe eine deutliche Abschwächung des exothermen bzw. Verstärkung des endothermen Charakters bedingt.

Die Mischungswärme *des Systems DCh—Benzol* ist im gesamten Konzentrationsbereich sehr schwach, aber deutlich endotherm, wobei zwischen $x_{\text{DCh}} = 0,1$ und $0,2$ ein Inflexionspunkt möglich erscheint. In diesem Falle würde eine ähnliche Kurvenform wie bei den folgenden Systemen angedeutet sein. Die ΔH - x -Kurve ist unsymmetrisch; $\Delta H_{\text{max}} = +19,0$ cal/Mol liegt bei $x = 0,67$.

Dieses System wurde auch von anderen Verfassern untersucht. *A. Schulze* und *F. Hock*² geben $\Delta H = 0$ (ohne Versuchsangaben) an und meinen, es dürfte auch keine Wärmetönung auftreten, da die von ihnen beobachtete Totaldruckkurve zwischen $+8,75^\circ\text{C}$ und 95°C linear verläuft. *E. Baud*³ findet bei 15 bis 20°C für $x_{\text{DCh}} = 0,740$ ein $\Delta H = +17,5$ cal/Mol (eigener Wert: $+18,0$ cal). *R. Kremann*⁴ gibt für $x_{\text{DCh}} = 0,5$ ein $\Delta H = +10,6$ cal/Mol an (eigener Wert: $+15,5$ cal). *O. Faust*⁵ findet bei 20°C keine Mischungswärme. Schließlich stellen *W. A. Kirejew*, *Bykow* und *Chodortschenko*⁶ fest, daß eine Mischungswärme auftritt (Originalliteratur nicht zugänglich).

Nach unseren Erfahrungen bedeutet das „Nichtauftreten“ einer Mischungswärme bei diesem System nur, daß zu unempfindlich gearbeitet wurde.

Die Unsymmetrie des Systems kommt besonders deutlich im Verlauf der integralen Lösungswärmen L_1 und L_2 (s. Abb. 2) zum Ausdruck. L_1 ist von der kleinsten DCh-Konzentration bis über $x_{\text{DCh}} = 0,5$ praktisch konstant, während L_2 — die Lösungswärme des Benzols in der

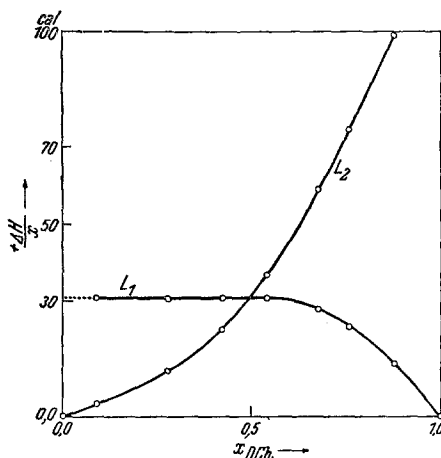


Abb. 2.

² Z. physik. Chem. **86**, 446 (1914).

³ Bull. Soc. chim. France (4) **17**, 329 (1915).

⁴ *R. Kremann*, Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische, S. 64. 1916.

⁵ Z. physik. Chem. **113**, 483 (1924).

⁶ Chem. Zbl. **1939 II**, 831.

Dipolflüssigkeit DCh — im Grenzfall $x_B \rightarrow 0$ viel höher ist und mit wachsendem x_B schon bald rasch abfällt. Hiernach bewirken kleine Mengen Benzol im Dipolstoff DCh sehr starke endotherme Effekte, während sich wenig DCh in viel Benzol fast indifferent auflöst. Für L_1 läßt sich ein Grenzwert für $x_1 \rightarrow 0$ extrapolieren; für L_2 und $x_2 \rightarrow 0$ wären (vgl. Abb. 2) weitere Messungen nötig.

Die Mischungswärmeurven der Systeme *DCh—Toluol* und *DCh—Äthylbenzol* sind noch durch einen exotherm-endothermen Verlauf gekennzeichnet. Das Minimum des exothermen Kurvenstückes rückt von $x_{DCh} = 0,28$ beim Toluolssystem nach $x_{DCh} = 0,16$ beim Äthylbenzolsystem; das endotherme Maximum von $x_{DCh} = 0,85$ nach $x_{DCh} = 0,73$. Der Nullpunkt der ΔH -Kurve liegt beim Toluolssystem bei $x_{DCh} = 0,64$, beim Äthylbenzolsystem bei $x_{DCh} = 0,31$.

Die Mischungswärmen des DCh—Toluol-Systems wurden auch von E. Baud³ gemessen (Versuchstemperatur: 15° bis 20° C); Baud fand denselben Kurvenverlauf wie wir, auch die Absolutwerte stimmen mit unseren gut überein.

Die Kurven von *DCh—n-Propylbenzol* und *DCh—n-Butylbenzol* sind *durchwegs* endotherm und weisen deutliche Inflexionspunkte auf (s. Abb. 1). Die ΔH_{max} nehmen ständig zu und verschieben sich weiter in den Bereich größerer Kw.-Konzentrationen.

Aus Mangel an den reinen Kohlenwasserstoffen konnten die Systeme *DCh—n-Hexylbenzol*, *DCh—n-Heptylbenzol* und *DCh—n-Oktylbenzol* nicht über den gesamten Mischungsbereich untersucht werden, jedoch ist auch so gut zu ersehen, daß der positive Wärmebedarf von System zu System größer wird und die ΔH_{max} -Punkte sich weiter in den Bereich größerer Kohlenwasserstoffkonzentrationen verschieben.

b) Die Molwärmern.

Tabelle 2. Die spezifischen Wärmern c_p (bei 21 bis 23° C) der einzelnen Systeme für runde Molenbrüche x_{DCh} .

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
Benzol	0,410	0,396	0,385	0,373	0,363	0,353	0,342	0,332	0,322	0,314	0,308
Toluol	0,416	0,399	0,387	0,378	0,368	0,359	0,352	0,345	0,337	0,326	0,311
Äthylbenzol	0,419	0,405	0,394	0,388	0,380	0,371	0,359	0,348	0,335	0,322	0,302
n-Propylbenzol	0,423	0,419	0,412	0,402	0,390	0,378	0,365	0,352	0,338	0,324	0,307
n-Butylbenzol	0,426	0,416	0,410	0,401	0,392	0,381	0,370	0,357	0,342	0,326	0,307
n-Hexylbenzol	0,430						0,364	0,351	0,338	0,324	0,307
n-Heptylbenzol	0,437						0,365	0,352	0,338	0,324	0,308
n-Oktylbenzol	0,445			0,408	0,395	0,382	0,368	0,354	0,339	0,324	0,307

Im größten Teil des Systems *DCh*—*Benzol* ist ΔC_p praktisch Null, d. h. innerhalb der Meßgenauigkeit ist hier die Mischungswärme *temperatur-unabhängig*; ein deutlich negatives ΔC_p (—0,9%) tritt im Gebiet hoher *DCh*-Konzentrationen auf. Hiernach wird die Mischungswärme mit steigender Temperatur weniger endotherm, nähert sich also dem idealen Fall. Unsere Meßergebnisse stimmen mit denen von *A. Schulze*² überein.

Die ΔC_p -Werte der Systeme *DCh*—*Toluol* und *DCh*—*Äthylbenzol* zeigen dort, wo ΔH exotherm ist, ein $\Delta C_p < 0$ und dort, wo ΔH endotherm ist, ein $\Delta C_p > 0$ (beim Toluolsystem betragen die Maxima —1,8% bzw. +2,1%, beim Äthylbenzolsystem zirka —0,8% und +3,0%). Die Mischungswärme曲ven dieser beiden Systeme *verstärken* also bei steigender Temperatur ihre Abweichung vom idealen (athermischen) Verhalten, und Athermic wäre z. B. beim Äthylbenzolsystem bei etwa —10° C zu erwarten.

Die Molwärmern der beiden Systeme *DCh*—*n-Propylbenzol* und *DCh*—*n-Butylbenzol*, deren Mischungswärmern durchwegs endotherm gefunden wurden, zeigen ohne Ausnahme ein $\Delta C_p > 0$ mit einem bei beiden Systemen gleichgroßen $\Delta C_{p(\max)}$ von zirka +1,9%. Mit steigender Temperatur weichen also beide Systeme stärker vom athermischen Verhalten ab.

Die Systeme *DCh*—*n-Hexylbenzol*, *DCh*—*n-Heptylbenzol* und *DCh*—*n-Oktylbenzol* zeigen eine zunehmende Vergrößerung ihrer negativen ΔC_p -Werte (—2,1%; —3,5%; —5,0%), also eine Verkleinerung ihrer endothermen ΔH -Werte mit steigender Temperatur.

Zwischen dem *n-Butylbenzol*- und dem *n-Hexylbenzolsystem* findet also eine sprunghafte Veränderung des Vorzeichens von ΔC_p und damit der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmern statt.

c) Die Molvolumina.⁷

Tabelle 3. Die Dichten d_{20}^{20} der einzelnen 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
Benzol	0,8784	0,911	0,944	0,980	1,015	1,050	1,087	1,127	1,165	1,209	1,2506
Toluol	0,8634	0,891	0,923	0,955	0,990	1,027	1,065	1,104	1,150	1,199	1,2503
Äthylbenzol	0,8679	0,890	0,918	0,947	0,980	1,018	1,053	1,095	1,140	1,193	1,2503
<i>n</i> -Propylbenzol . .	0,8622	0,883	0,909	0,937	0,967	0,998	1,037	1,085	1,133	1,186	1,2501
<i>n</i> -Butylbenzol . .	0,8673	0,885	0,910	0,934	0,963	0,992	1,031	1,072	1,126	1,184	1,2509
<i>n</i> -Hexylbenzol . .	0,8545						0,990	1,043	1,100	1,172	1,2510
<i>n</i> -Heptylbenzol .	0,8510						0,975	1,029	1,096	1,165	1,2510
<i>n</i> -Oktylbenzol . .	0,8521					0,950	0,986	1,031	1,085	1,159	1,2509

⁷ Dieses Kapitel wurde gemeinsam mit *R. Reiberger* durchgeführt. (Einzelheiten in dessen Dissertation, Wien 1947.)

Die Bezeichnung der einzelnen Kw. entspricht der in Abb. 1 angegebenen.

Wie Abb. 3 zeigt, wurde für sämtliche Systeme über den gesamten Konzentrationsbereich *Dilatation* gefunden. Ein Vergleich von Abb. 1 und Abb. 3 lehrt erneut, daß zwischen Vorzeichen und Größe der Mischungswärme und ΔV kein bindender Zusammenhang besteht.

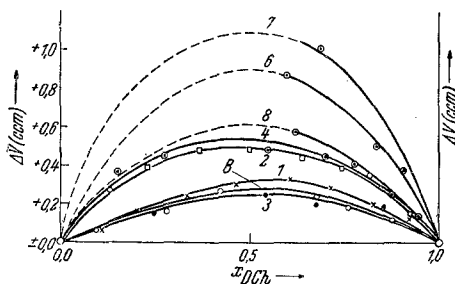


Abb. 3. Die ΔV -Werte der einzelnen Systeme bei 20,0° C.

Die molekulare Konfiguration des Dichloräthanmoleküls wurde eingehend untersucht;⁸ hiernach ist die Drehbarkeit um die C—C-Bindung behindert, was wahrscheinlich durch die relativ großen und schweren Chloratome verstärkt wird.

Die ΔV — x -Kurve des Systems *DCh*—*Benzol* ist — im Gegensatz zur ΔH — x -Kurve — fast symmetrisch ($\Delta V_{\max} = + 0,34\%$). Zu demselben Ergebnis kamen auch *R. Kremann*⁹ und *O. Faust*.¹⁰ Die geringe Dilatation ist aus der ähnlichen Größe und der dadurch relativ günstigen gegenseitigen Lagerungsmöglichkeit der Moleküle verständlich.

Um die Annäherung an das „ideale“ Verhalten dieses Systems mit steigender Temperatur, wie dies aus ΔC_p folgt, auch an ΔV zu überprüfen, haben wir ΔV auch für 35° und 50° C bestimmt.

Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt ΔV tatsächlich mit steigender Temperatur ab; die weitere Annäherung an ideales Verhalten wird also bestätigt.

⁸ *A. Weißberger*, Z. physik. Chem., Abt. B **15**, 97 (1931). — *Ken'iti Higasi*, Chem. Zbl. **1933 I**, 2369; **1934 I**, 3563. — *A. E. Stearn* und *Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1667 (1934). — *M. A. Govinda-Rau* und *Naragagaswamy*, Proc. Indian Acad. Sci. **1**, 14 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1032. — *B. Trumphy*, Z. Physik **98**, 624 (1935). — *S. Mizushima*, *Morino* und *Higasi*, Chem. Zbl. **1935 I**, 2155; **1937 I**, 4489. — *C. J. C. Böttcher*, Chem. Zbl. **1939 I**, 1957. — *A. Langseth* und *Bernstein*, J. chem. Physics **8**, 415 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 30. — *G. J. M. Bloom* und *Sutton*, J. chem. Soc. London **1941**, 727.

⁹ *R. Kremann*, l. c., S. 160.

¹⁰ Z. physik. Chem. **79**, 99 (1912); Z. anorg. allg. Chem. **154**, 61 (1926).

Tabelle 4. ΔV -Werte des Systems DCh—Benzol bei 20°, 35° und 50° C.

x_{DCh}	ΔV^{20°	ΔV^{35°	ΔV^{50°
	ccm		
0,091	+ 0,07	+ 0,08	+ 0,05
0,352	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,16
0,663	+ 0,15	+ 0,14	+ 0,12
0,888	+ 0,11	+ 0,10	+ 0,05

Die ΔV_{max} -Werte der übrigen Systeme zeigen kein einfaches Verhalten; eine Andeutung von Oszillation liegt vor; ob sie reell ist, kann angesichts der möglichen Meßfehler nicht entschieden werden, zumal bei den höheren Kw. nur die DCh-reiche Seite gemessen werden konnte.

d) Die Zustandsdiagramme.

1. Das System DCh—Benzol.

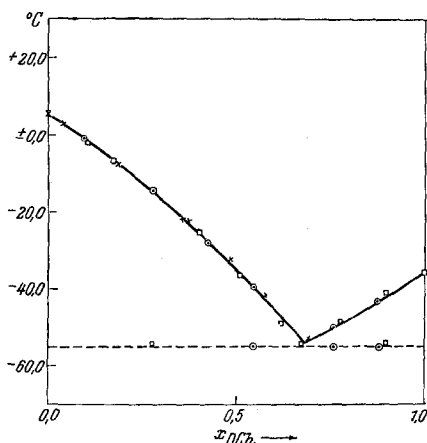


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Benzol (eigene Werte: O; Werte von E. Baud: x; Werte von Huettig jun. und P. Smyth: □).

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm DCh—Benzol.

x_{DCh}	Erstarrungspunkte °C	Eutektikum °C
Benzol	+ 5,4	
0,090	— 1,1	
0,277	— 14,2	
0,421	— 28,3	
0,542	— 40,3	— 55,4
0,678	— 55,0	
0,759	— 50,6	— 55,4
0,878	— 43,7	— 55,7
Dichloräthan	— 35,8	

Der eutektische Punkt (vgl. Abb. 4) liegt bei $x_{\text{DCh}} = 0,68$ und bei $-55,4^\circ \text{C}$. Wie Abb. 4 weiters zeigt, stimmen unsere Werte mit denen der anderen Autoren gut überein. Der vom Benzol ausgehende Ast der Kurve ist leicht konvex gekrümmt, der DCh-Ast fast linear. Dies paßt zu dem nahezu athermischen Charakter der benzolreichen gegenüber dem schwach endothermen Charakter der DCh-reichen Seite des ΔH -Diagrammes.

Aus den beiden Grenztangenten lassen sich die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und die molaren Schmelzwärmen L_F berechnen:

	T_F ($^\circ\text{K}$)	E_0''	L_F
Benzol	278,6	$5,1^\circ$	2345 cal/Mol
Dichloräthan	237,4	$5,8^\circ$	1985 „

Der für Benzol gefundene L_F -Wert stimmt mit den Literaturwerten und dem von uns aus dem Chlorex—Benzol-System¹ ermittelten sehr gut überein. Unser L_F -Wert für DCh ist im Vergleich zu einem bei *L. Deffet*¹¹ wiedergegebenen um 5% kleiner.

2. Das System DCh—Toluol.

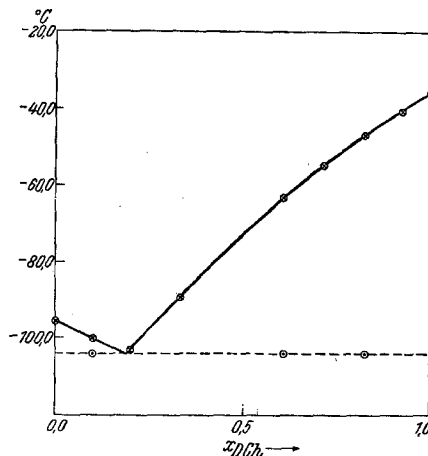


Abb. 5. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Toluol.

Auch dieses System weist ein Eutektikum auf. Der eutektische Punkt liegt bei $x_{\text{DCh}} = 0,19$ und $-104,0^\circ \text{C}$. Der vom Toluol ausgehende Ast der Abkühlungskurve ist fast linear, der vom DCh ausgehende konvex

¹¹ *L. Deffet*, Repertoire des Composés Organiques Polymorphes, S. 17. Brüssel. 1942.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Toluol.

x_{DCh}	Erstarrungspunkt °C	Eutektikum °C
Toluol	— 95,5	
0,105	— 101,1	— 104,0
0,201	— 103,0	
0,331	— 89,5	
0,606	— 63,0	— 104,2
0,712	— 54,5	
0,825	— 47,0	— 104,0
0,921	— 40,8	
Dichloräthan	— 35,9	

gekrümmt; dies würde also bedeuten, daß die (bei 20° C schwach exotherme) toluolreiche Systemhälfte bei — 95° C deutlich endotherm geworden ist, während die (bei 20° C schwach endotherme) DCh-Seite bei — 36° C jedenfalls keine starke Abweichung von Athermie zeigt. Wir stellen somit fest, daß dieses System, dessen ΔH -Kurve bei 20° C exotherm-endotherm war, bei niedrigerer Temperatur athermisch wird und sogar bei noch tieferer Temperatur diese Athermie überschreitet. Dies steht mit der unter b) gefundenen Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme völlig im Einklang.

Die Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigung E_0'' und der molaren Schmelzwärme L_F ergibt:

	T_F (°K)	E_0''	L_F
Toluol.....	177,7	3,6°	1600 cal/Mol
Dichloräthan.....	237,3	5,6°	1960 „

Unser L_F -Wert für *Toluol* stimmt mit den besten Literaturwerten vorzüglich überein.

Zusammenfassung.

Die Mischungswärme des Systems Dichloräthan—Benzol ist schwach endotherm. Die ΔH -Kurve des Toluolsystems ist ex-endotherm, und zwar exotherm an der Kw.-Seite. Sämtliche folgenden ΔH -Kurven werden fortlaufend stärker endotherm (Äthylbenzolsystem noch ex-endotherm, n-Propylbenzolsystem durchwegs endotherm, aber mit deutlichem Inflexionspunkt usw.). Sämtliche Systeme zeigen Volumsdilatationen. Die untersuchten Zustandsdiagramme weisen Eutektika auf.