

Chinolin—m-Kresol, ein stark negatives System.

(Über binäre flüssige Mischungen XV.)

Von

H. Tschamler und H. Krischaj.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Für die Thermodynamik binärer flüssiger Mischungen sind beide Grenzfälle: einerseits stark positive Systeme (eventuell mit Mischungslücke), andererseits stark negative Systeme, besonders interessant. Die Komponenten der letztgenannten Klasse üben so große Wechselwirkungskräfte aufeinander aus, daß sich aus den zwei Molekülarten energetisch besonders bevorzugte Komplexe bilden können; ob eine entsprechende Kristallphase (Molekülverbindung) stabil ist, hängt von der freien Enthalpie dieser geordneten Phase gegenüber der flüssigen Mischung ab.

Während bisher schon mehrere stark positive Zweistoffsysteme untersucht wurden, sind die Messungen an stark negativen Systemen sehr selten. Wir haben daher das stark exotherme System *Chinolin—meta-Kresol* eingehender bearbeitet.

Ganz allgemein zählen zu den stärkst-exothermen binären flüssigen Mischungen solche, die aus einer heterocyclischen stickstoffhaltigen und aus einer phenolischen Komponente bestehen, wie z. B. Chinolin—o-Chlorphenol, Pyridin—o-Chlorphenol, Pyridin—o-Kresol und Pyridin—m-Kresol¹. Von uns wurde als stickstoffhaltige Komponente speziell *Chinolin* wegen folgender Vorteile gewählt: 1. es bildet stärker exotherme Systeme als Pyridin¹, 2. kann es wegen seines verhältnismäßig hohen Schmp. ($-21,1^{\circ}\text{C}$) durch fraktionierte Kristallisation besonders rein erhalten werden und 3. besitzt es bei der von uns gewählten Versuchstemperatur (25°C) einen minimalen Dampfdruck. Als phenolische

¹ A. Bramley, Trans. chem. Soc. London **109**, 496 (1916).

Komponente wählten wir *meta-Kresol*, weil es bei der gewählten Versuchstemperatur das einzige flüssige Kresol ist und weil die bei Chinolin genannten Punkte 2 und 3 auch hier zutreffen.

Da *meta-Kresol* in der Erdölraffination als selektives Lösungsmittel entweder allein² oder zusammen mit Propan (Duo-Sol-Prozeß)³ verwendet wird, ergibt sich der bei organischen Molekülen unseres Wissens einzig dastehende Fall, daß es mit gewissen organischen Mischungspartnern sehr stark endotherme, mit anderen sehr stark exotherme Mischungen bildet.

I. Meßmethodik.

Die *Mischungswärmen* sind im Mittelgebiet sehr beträchtlich; Temperatureffekte $\Delta T > 5^\circ$ wurden in dem in Arbeit I⁴, $\Delta T < 5^\circ$ in dem in Arbeit X⁵ beschriebenen Mischungs-Kalorimeter gemessen; in letzterem wurden auch die Bestimmungen aller *spezifischer Wärmen* durchgeführt. Die *Dichten* wurden wie in Arbeit I⁴, die *Brechungszahlen*, die *Dielektrizitätskonstanten*, die *Oberflächenspannungen* und die *Viskositäten* wie in Arbeit V⁶ gemessen; die Aufnahme der *Abkühlungskurven* erfolgte nach H. Tschamler⁷. Die *Siedepunkte* wurden in einer vereinfachten Apparatur nach W. Swietoslawski⁸ bestimmt (Meßgenauigkeit: $\pm 1^\circ$). Die *Lichtabsorptionsmessungen im Sichtbaren* wurden mit einem Zeiß-Ikon-Spektralphotometer (Graukeilkonstante $k = 0,5$) durchgeführt. Die Wellenlängen sind auf 20 bis 30 Å genau; die Fehler der Extinktionen sind kleiner als 0,05. Die *Lichtabsorption im ultraroten Spektralbereich* wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer (Modell 12 C) unter Verwendung eines NaCl-Prismas gemessen.

II. Reinigung und physikalische Konstanten (Tabelle I) der verwendeten Reinstoffe.

Chinolin, ein reines Produkt der Fa. „Retort Pharm. Corp., New York“, wurde fraktioniert sowohl destilliert, als auch kristallisiert.

m-Kresol, ein älteres Präparat unbekannter Herkunft, wurde zunächst einfach, die Hauptfraktion dann fraktioniert destilliert und kristallisiert.

Als Reinheitskriterium galt in beiden Fällen der genügend lange, horizontale Verlauf der Erstarrungskurve (Abb. 7). Die von uns aufgenommenen Ultrarotspektren (Abb. 4 und 5) sprechen ebenfalls für weitgehende Reinheit beider Substanzen.

Unmittelbar nach der Reinigung sind beide Substanzen farblos; beim Stehen nehmen sie allmählich einen schwach gelblichen Farbton an.

² H. Suida und H. Pöll, Ö. P. 141514 vom 5. 5. 1934.

³ M. B. Miller Co., A. P. 2077287 vom 23. 10. 1934.

⁴ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

⁵ H. Tschamler und E. Richter, Mh. Chem. 80, 510 (1949).

⁶ H. Tschamler und R. Reiberger, Mh. Chem. 79, 394 (1948).

⁷ H. Tschamler, Mh. Chem. 78, 297 (1948).

⁸ Vgl. K. Fajans und J. Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum, S. 24. Leipzig. 1935.

Tabelle 1. Die physikalischen Konstanten der Reinstoffe.

	Chinolin	m-Kresol
Sdp.	236,0	201,8° C
Schmp.	— 21,1	+ 10,2° C
c_p^{25}	0,377	0,484 cal/g
d_{25}^{25}	1,0889	1,0314
d_{40}^{40}	1,0774	1,0206
n_D^{25}	1,62222	1,53942
ε^{25} ($\lambda = 300$ m)	9,22	12,29
γ^{25}	44,25	35,50 dyn/cm
η^0	7,520	90,15 cP
η^{25}	3,522	13,270 cP
η^{40}	2,680	6,200 cP

III. Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungsenthalpien bei 25° C.

Tabelle 2. Die Mischungsenthalpien bei 25° C für runde Molenbrüche x_{Ch} (aus Abb. 1 interpoliert).

x_{Ch}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔH^{25}	— 620	— 1225	— 1650	— 1840	— 1830	— 1640	— 1280	— 880	— 445

ΔH wurde im mittleren Konzentrationsbereich zwischen x_{Ch} 0,3 und 0,7 nicht gemessen, da die zu erwartenden hohen Temperatureffekte ($\sim + 20^\circ$) eine erhöhte Unsicherheit in ΔH^{25} wegen der Benützung der für 25° C ermittelten Werte von c_p und des Wasserwertes zur Folge gehabt hätten. Man bewegt sich bei derartigen Systemen an der Grenze

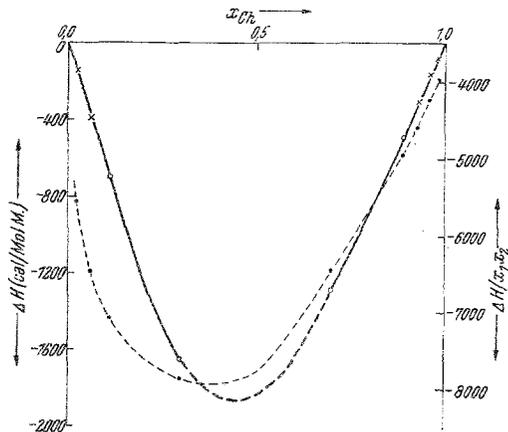


Abb. 1. Die Mischungsenthalpien bei 25° C.

Erl.:

- Experiment. Werte mit Kalorimeter⁴.
- Experiment. Werte mit Kalorimeter⁵.
- Interpolierter Bereich.
- Funktion $\Delta H/x_1 x_2$ (vergl. ⁹); Ordinate rechts.

⁹ L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, Mh. Chem. 81, 562 (1950).

der nichtisothermen Kalorimetrie; für eine genaue Ermittlung von ΔH wäre hier die Messung von Verdünnungswärmen vorzuziehen.

Aus den experimentell bestimmten Neigungen der ΔH -Kurve in den Konzentrationsbereichen $x_{Ch} = 0,0 - 0,3$ und $0,7 - 1,0$ kann ein $\Delta H_{\max}^{25} \simeq -1880$ cal/Mol Mischung bei $x_{Ch} \simeq 0,45$ interpoliert werden.

b) Die Molwärmen der Mischungen und die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{25} und ΔC_p^{25} ($= C_{p(\text{exp})} - C_{p(\text{add})}$).

x_{Ch}	0,000	0,026	0,063	0,112	0,297	0,482
c_p^{25}	0,484	0,484	0,486	0,485	0,477	0,448
ΔC_p^{25}	0	+ 0,36	+ 1,07	+ 1,67	+ 3,32	+ 2,43
x_{Ch}	0,700	0,930	0,960	0,980	1,000	
c_p^{25}	0,409	0,385	0,380	0,379	0,377	
ΔC_p^{25}	+ 0,44	+ 0,26	+ 0,07	+ 0,04	0	

Die Konzentrationskurven der c_p^{25} - und ΔC_p^{25} -Werte sind durchwegs *überadditiv* (das Maximum von ΔC_p^{25} liegt bei $x_{Ch} \sim 0,3$, ein Inflexionspunkt bei $x_{Ch} \sim 0,7$). Nach *Kirchhoff nimmt daher die exotherme Mischungsenthalpie mit steigender Temperatur ab*, wobei jedoch die Abnahme im Chinolin-reichen Gebiet wesentlich geringer ist als im Kresol-reichen Gebiet; die Lage von ΔH_{\max} wird dadurch mit steigender Temperatur etwas zur Mitte verschoben.

c) Die Volumeffekte der Mischungen.

Tabelle 4. Die Dichten bei 25° und 40° C, sowie ΔV^{25} und ΔV^{40} . ($\Delta V = V_{\text{exp}} - V_{\text{add}}$)

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,830	0,890	1,000
d_{25}^{25}	1,0314	1,0434	1,0615	1,0728	1,0813	1,0848	1,0862	1,0889
d_{40}^{40}	1,0206	1,0330	1,0494	1,0616	1,0705		1,0755	1,0774
ΔV^{25}	0	- 0,57	- 1,04	- 1,24	- 0,87	- 0,50	- 0,31	0
ΔV^{40}	0	- 0,55	- 1,11	- 1,29	- 0,94		- 0,39	0

Das System zeigt also sowohl bei 25° wie bei 40° C eine starke *Volumskontraktion*, mit einem ΔV_{\max}^{25} bei $x_{Ch} = 0,45$. Die Temperaturerhöhung auf 40° C verschiebt — wie bei ΔH_{\max} — auch ΔV_{\max} nach der Mitte zu; das Ausmaß der Volumskontraktion bleibt dabei annähernd konstant.

d) Die Brechungszahlen und Molrefraktionen der Mischungen.

Tabelle 5. Die Brechungszahlen n_D^{25} und die ΔR_D^{25} -Werte.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
n_D^{25}	1,53942	1,55307	1,57353	1,59024	1,60506	1,61515	1,62222
ΔR_D^{25}	0	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,01	+ 0,02	0,00	0

Die letzte Zeile von Tabelle 5 zeigt die Unempfindlichkeit der Molrefraktion gegenüber selbst sehr starken intermolekularen Wechselwirkungen.

e) Die Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisation.

Tabelle 6. DK-Werte und $\Delta P (= P_{\text{exp}} - P_{\text{add}})$ bei 25° C.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
ϵ^{25}	12,29	13,27	13,39	12,66	11,51	10,21	9,22
ΔP^{25}	0	+ 1,81	+ 2,81	+ 2,90	+ 2,71	+ 1,63	0

Die ϵ - x -Kurve ist durchwegs *überadditiv*; ebenso verhalten sich die ΔP -Werte, die bei $x_{Ch} \approx 0,45$ ein Maximum aufweisen.

f) Die Oberflächenspannung und die „molekulare“ Oberflächenspannung der Mischungen.

Tabelle 7. Die Oberflächenspannung γ^{25} und ΔE^{25} .
($E = \gamma \cdot V^{2/3}$; $\Delta E = E_{\text{exp}} - E_{\text{add}}$).

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
γ^{25}	35,50	37,70	40,00	41,64	42,95	43,75	44,25
ΔE^{25}	0	+ 23,1	+ 33,8	+ 33,1	+ 22,5	+ 7,2	0

Die γ^{25} - x -Kurve ist im gesamten Konzentrationsbereich *überadditiv*; die ΔE -Werte sind es ebenfalls, mit einem Maximum bei $x_{Ch} \approx 0,35$.

g) Die Viskosität der Mischungen.

Tabelle 8. Die Viskosität bei 0°, 25° und 40° C.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,218	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
η^0	90,15	134,8	180,8	201,5	120,8	26,18	11,34	7,520
η^{25}	13,27	17,78		23,91	18,85	8,100	4,520	3,520
η^{40}	6,200	8,050		10,37	8,840	4,920	3,150	2,680

m-Kresol hat — wie aus seiner Struktur als assoziierte Flüssigkeit zu erwarten — einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität.

Wie Abb. 2 zeigt, tritt in den Mischungen bei 0° C ein sehr steiles

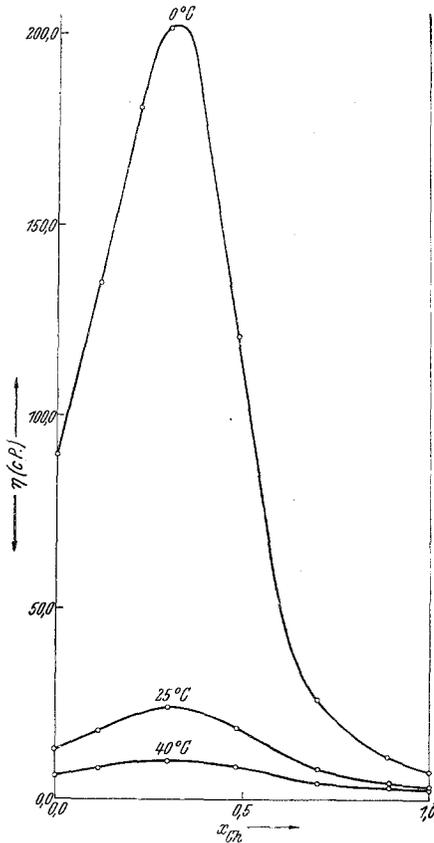


Abb. 2. Die Viskosität bei 0°, 25° und 40° C.

Maximum ($x_{Ch} \approx 0,32$) auf, das sich mit steigender Temperatur — besonders im Verhältnis zum reinen Chinolin — auffällig rasch verflacht und etwas in das Chinolin-reichere Gebiet verschiebt (analog ΔH_{\max} und ΔV_{\max}). Im Chinolin-reichen Gebiet ist bei 0° C die Kurve deutlich unteradditiv, mit steigender Temperatur wird sie auch hier schwach überadditiv. Das ausgeprägte Maximum bei tiefen Temperaturen deutet auf die Bildung größerer Molekülkomplexe hin, die bei höherer Temperatur teilweise zerfallen. Offenbar entspricht die Struktur dieser Aggregate nicht der Anordnung eines stabilen Kristallgitters, denn — wie später (siehe S. 269) ausgeführt — läßt sich in nicht-verdünnten Lösungen des Systems auch mit drastischen Mitteln keine Kristallisation erzwingen, die im Mittelgebiet allein schon durch das hohe Zähigkeitsmaximum sicherlich sehr erschwert wird.

b) Die Siedepunkte der Mischungen.

Tabelle 9. Die Siedepunkte der Mischungen.

x_{Ch}	0,000	0,112	0,297	0,482	0,700	0,890	1,000
T_s (°C)	202	207	218	228	233	235	236

Die gesamte Siedekurve ist — wie zu erwarten — überadditiv.

i) Die Lichtabsorption der Mischungen im sichtbaren Wellenbereich.

Kurz nach der Bereitung von Mischungen zwischen $x_{Ch} = 0,1$ und $0,5$ verfärben sich diese deutlich grün, mit einem Maximum der Farbintensität bei $x_{Ch} \simeq 0,3$; die frisch bereiteten Reinstoffe sind farblos, erst später werden sie schwach gelblich. Bei längerem Stehen — ohne oder unter Luftabschluß — verstärkte sich auch die Farbtiefe der Mischungen.

Abb. 3 zeigt die Entstehung einer neuen Bande in der Mischung mit einem Maximum im Orange (zirka 5950 \AA), einem Minimum im Grünen (5300 \AA) bei im allgemeinen stark erhöhter Extinktion. Die Bildung der unter g) erwähnten Komplexe greift also offenbar ziemlich tief in die Elektronensysteme der beteiligten Moleküle ein.

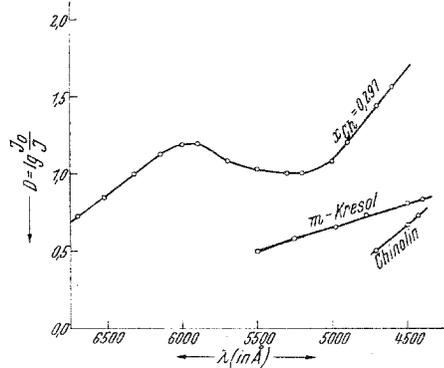


Abb. 3. Die Lichtabsorption der Reinstoffe und der Mischung $x_{Ch} = 0,297$ im Sichtbaren; aufgetragen die Extinktionen der Reinstoffe und der Mischung für die Schichtdicke 20 mm.

k) Die Lichtabsorption der Reinstoffe und Mischungen im ultraroten Spektralbereich.

Tabelle 10. Lage und Stärke der Absorptionsmaxima zwischen 3μ und 15μ von schmelzpunktreinem Chinolin.

(Erl.: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; schw = schwach; sschw = sehr schwach.)

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3,25	st	6,62	st	8,35	m	11,53	m
4,17	sschw	6,95	st	8,74	st	12,38	ssst
5,14	m	7,15	st	8,91	st	12,70	ssst
5,50	schw	7,26	st	9,10	m	13,15	st
5,69	schw	7,58	st	9,67	st	13,51	st
5,89	m	7,82	m	9,85	m	14,67	m
6,14	st	7,92	m	10,18	m		
6,23	st	8,07	m	10,46	m		
6,34	st	8,18	m	10,63	st		

Abb. 4 und Tabelle 10 zeigt das UR-Spektrum von schmelzpunktreinem Chinolin, Abb. 5 und Tabelle 11 das von schmelzpunktreinem m-Kresol.

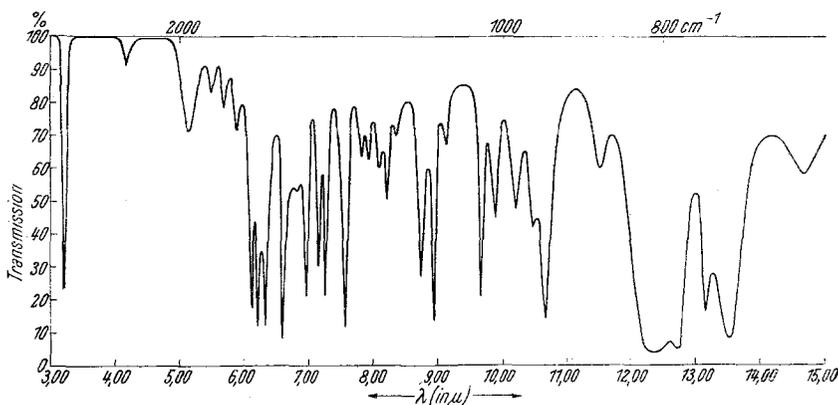


Abb. 4. Ultrarot-Transmissionsspektrum von Chinolin.
(Zimmertemperatur; NaCl-Prisma; Schichtdicke: 0,025 mm; automatische Spaltvergrößerung.)

Tabelle 11. Lage und Stärke der Absorptionsmaxima zwischen
3 μ und 15 μ von schmelzpunktreinem *m*-Kresol.
(Intensitätsangaben wie bei Tabelle 10.)

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3,00	sst	4,80	sschw	8,62	sst	11,72	st
3,29	st	5,20	schw	9,20	st	12,93	sst
3,43	st	6,23	sst	9,60	m	13,63	st
3,50	m	6,42	st	9,97	st	14,48	st
3,62	schw	6,76	sst	10,33	m		
3,89	schw	7,46	sst	10,79	sst		
4,03	schw	7,81	sst	11,37	st		

Die — hier aus Platzersparnis nicht wiedergegebenen — deutlichsten *Abweichungen* der Mischungsspektren von der *Additivität* liegen:

- im Bereich der *X-H*-Dehnfrequenzen ($\lambda = 2,7 - 4,3 \mu$) und
- im Auftreten einer scharfen, mittelstarken Bande bei $\lambda = 10,55 \mu$ an Stelle der Chinolinbanden bei $\lambda = 10,46 \mu$ und $\lambda = 10,63 \mu$.

Wir diskutieren hier nur den Befund a. Zwischen 2,7 und 4,3 μ besitzt unser reines Chinolinpräparat nur *eine scharfe Bande* bei $\lambda = 3,25 \mu$, die der aromatischen CH-Dehnung zuzuordnen ist. Unser *m*-Kresol zeigt hingegen eine ziemlich *breite Bande*, die sich von 2,7 μ bis 4,1 μ erstreckt, mit ihrem Maximum bei 3,0 μ . Dieses Absorptionsgebiet dürfte den durch Ausbildung von H-Brücken verschobenen OH-Dehnfrequenzen zuzuordnen sein¹⁰.

¹⁰ J. Errera, Hely. chim. Acta 20, 1373 (1937).

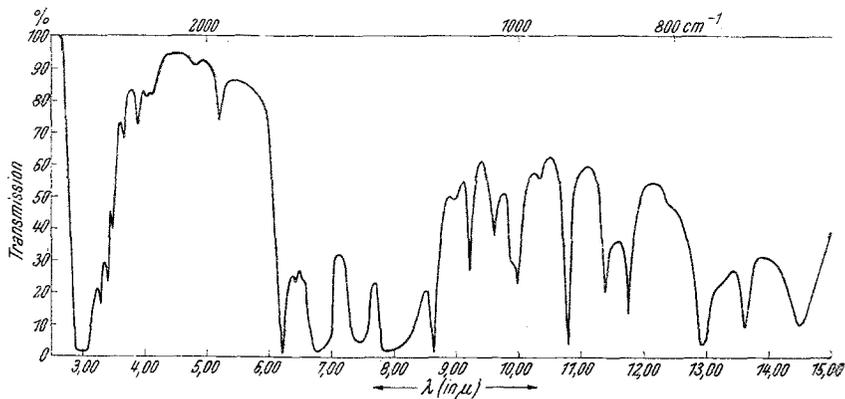


Abb. 5. Ultrarot-Transmissionsspektrum von meta-Kresol.
(Zimmertemperatur; NaCl-Prisma; Schichtdicke: 0,025 mm; automatische Spaltvergrößerung.)

Wie Abb. 6 zeigt, erscheint — schon bei $x_{Ch} = 0,174$ sehr merklich, bei $x_{Ch} = 0,327$ nur wenig stärker — die $3,0\text{-}\mu$ -Kresolbande nach längeren Wellen verbreitert und außerdem zwischen $3,4$ und $4,3\text{ }\mu$ wesentlich intensiver; der Effekt ist bei $x_{Ch} = 0,515$ deutlich noch stärker, klingt bei $x_{Ch} = 0,746$ aber bereits stark ab. Dies spricht für die Ausbildung einer neuen, breiten Absorptionsbande zwischen $3,2$ und $4,3\text{ }\mu$, mit Maximum etwa bei $3,8\text{ }\mu$. Ein Auftragen der Transmissionen bei einzelnen Wellenlängen als Funktion von x läßt erkennen, daß die neue Bande etwa für $x \simeq 0,38$ am stärksten ist. Da festgestellt wurde, daß die durch H-Brückenbildung verschobenen NH-Dehnfrequenzen im Bereich

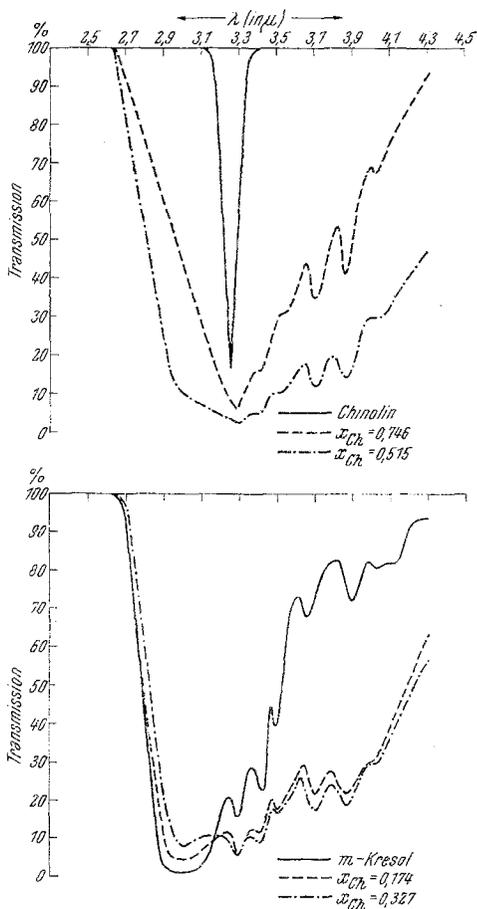
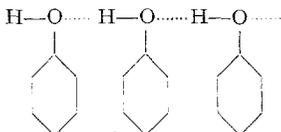


Abb. 6. Ultrarot-Absorption der Reinstoffe und von 4 Mischungen im Bereich $2,7\text{--}4,5\text{ }\mu$.

3,0 bis $5,0\mu$ liegen¹¹, kann man die von uns angenommene neue Absorptionsbande auf die Ausbildung von N—H-Brücken zurückführen.

Eine N—H-Brückenbildung würde der Funktion von *Chinolin* als Protonenakzeptor (Akzeptorbase) und der von *m-Kresol* als Protonendonator (Donorsäure)¹² entsprechen.

Beim *m-Kresol* muß aber auch die Eigenassoziation und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden, herrührend von intermolekularen H-Brückenbildungen¹³:



Trifft dies zu, so besitzt jedes Kresol-Kettenassoziat nur *ein* reaktionsfähiges, nämlich das endständige H-Atom, das mit dem N-Atom des Chinolins H-Brücken bilden kann. Es sei jedoch bemerkt, daß zwischen einer schwach angedeuteten H-Bindung und einer typischen Salzbildung, das heißt dem vollständigen Übertritt des Protons zum N, alle Übergänge möglich sind. Dieses Bild steht in gutem Einklang mit den Viskositäten der Mischungen und ihrer Temperaturabhängigkeit.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch die Messungen von *M. Freymann*¹⁴ über die Intensität der zweiten Oberschwingung der scharfen, unverschobenen OH-Bande bei 9674 \AA in binären Mischungen von Aminen und Alkoholen bzw. Phenolen. Der Vergleich in Tetrachlorkohlenstoff zeigte eine Herabsetzung der Intensität der Bande mit steigender Aminkonzentration, die schließlich bei Zusammensetzungen, die im allgemeinen dem molekularen Verhältnis 1 Amin/2 Alkohol, bzw. 2 Phenol (das heißt $x_{\text{Amin}} = 0,33$) entsprachen, zum *gänzlichen Verschwinden* dieser Bande führte. Bei dieser, für die jeweilige Temperatur charakteristischen Konzentration sind offenbar alle freien OH-Gruppen an Amin gebunden. Eine Temperaturerhöhung bedingt eine Herabsetzung des mittleren Assoziationsgrades des Alkohols bzw. Phenols. Demnach sollte die für eine tiefere Temperatur charakteristische Aminkonzentration zur völligen Abbindung sämtlicher freien OH-Gruppen nicht mehr ausreichen, womit das Wiederauftreten der OH-Bande (9674 \AA) bei 78° erklärt werden kann.

l) Die Abkühlungskurven der Reinstoffe und das Zustandsdiagramm.

Schon die beiden reinen Substanzen konnten *nur durch Impfen* (Zeitpunkt in Abb. 7 mit „J“ bezeichnet) zur Kristallisation gebracht werden, haben also eine geringe Keimbildungsgeschwindigkeit.

¹¹ *W. Gordy*, J. chem. Physics **7**, 162 (1937). — *V. Z. Williams*, Rev. sci. Instruments **19**, 143 (1948). — *H. M. Randall*, *R. G. Fowler*, *N. Fuson* und *J. R. Dangle*, Infrared Determination of Organic Structures, S. 6. New York. 1949

¹² *L. Ebert* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 184 (1949).

¹³ *R. Brill*, Z. Elektrochem. **50**, 50 (1944).

¹⁴ *M. Freymann*, C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 261 (1937).

Trotz der verschiedensten Versuche (Impfen; Versuch des Züchtens von Kristallkeimen im Temperaturgefälle nach der Methode von *G. Tamann*¹⁵ während 10 Wochen) gelang es nicht, Mischungen in dem breiten Konzentrationsbereich zwischen $x_{Ch} = 0,1$ und $0,87$ zum Auskristallisieren zu bringen. Die Mischungen wurden beim Abkühlen derart zäh, daß wegen Bruchgefahr der Rührer abgestellt werden mußte, erstarrten dann glasartig und zeigten niemals spontane Kristallisation.

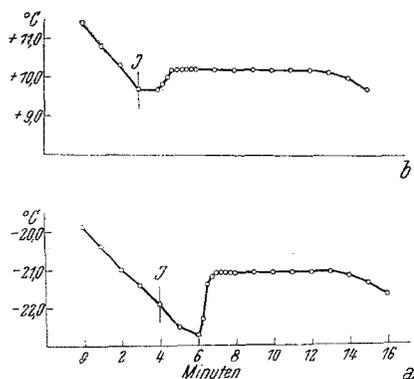


Abb. 7. Die Abkühlungskurve des reinen Chinolin (a) und des reinen *m*-Kresol (b).

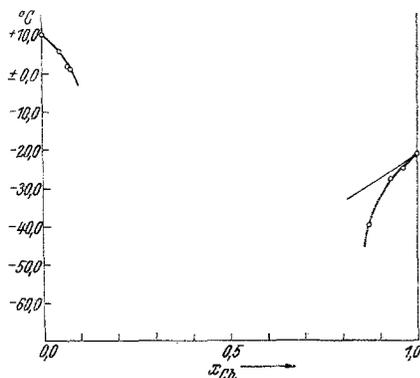


Abb. 8. Das Zustandsdiagramm. (Für die theoretische Grenztangente des *m*-Kresol fehlen genügend zuverlässige Messungen.)

Auch *A. Bramley*¹ konnte bei dem ähnlichen System Pyridin—*m*-Kresol im mittleren Konzentrationsgebiet keine Kristallisation erzwingen.

Die in den Randkonzentrationen gefundenen Erstarrungspunkte (siehe Abb. 8) verlaufen gegen die Abszissenachse sehr stark konkav; ihre starke Abweichung von der theoretischen Grenztangente entspricht der stark negativen Abweichung des Systems vom idealen Verhalten. Ob das Nichtauftreten kristallisierter Verbindungsphasen nur in der von vornherein geringen Keimbildungsgeschwindigkeit, bei den Mischungen noch begünstigt durch die große Zähigkeit, begründet ist, oder ob es in diesem überhaupt keine Kristallphasen gibt, die stabiler sind als das organische Glas, kann aus dem vorliegenden Material nicht entschieden werden.

Herrn Prof. *L. Ebert* möchten wir für seine, diese Arbeit stets fördernde Kritik ergebenst danken.

Zusammenfassung.

Es wurde das stark negative System *Chinolin—m-Kresol* eingehend untersucht.

¹⁵ *Z. anorg. allg. Chem.* 87, 248 (1914).

Die maximale Mischungsenthalpie bei 25° C beträgt -1880 cal/Mol M, und nimmt mit steigender Temperatur ab. Es tritt Volumskontraktion auf. Die Viskosität zeigt bei 0° C ein sehr steiles Maximum, das mit steigender Temperatur sich stark erniedrigt. Dieses Viskositätsverhalten spricht für die Ausbildung größerer Molekülkomplexe bei niederen Temperaturen. Die an sich farblosen Reinstoffe zeigen in ihren Mischungen eine Farbvertiefung (grün), die bei der Konzentration 1 Chinolin : 2 m-Kresol maximal ist. Die Ultrarotabsorption der Mischungen zeigt das Auftreten einer neuen, starken, breiten Bande zwischen 3,2 und 4,3 μ , die der Ausbildung von N—H-Brücken zugeordnet wird. Außer an den Randkonzentrationen läßt sich keine Kristallisation der Mischungen erzwingen; die Keimbildung eventuell möglicher kristallisierter Phasen — noch erschwert durch die bei niederen Temperaturen sehr hohe Viskosität — ist also sicher äußerst gering; die Frage, ob überhaupt keine kristallisierte Verbindung stabil ist, sondern nur die Kristallphasen der Reinstoffe, muß noch offen bleiben. Die Systeme zwischen 10 und 85% Chinolin verhalten sich praktisch jedenfalls schon bei leicht erreichbaren Temperaturen wie ein organisches (Misch-) Glas.