

Zur Thermodynamik des Systems p-Chlortoluol—Benzol

Von

F. Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1960)

Es wurde die Schmelzkurve des Systems p-Chlortoluol—Benzol über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt und danach die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten sowie die zusätzliche freie Mischungsenthalpie ΔG_z des Systems berechnet. Die Abweichung vom idealen Verhalten ist geringfügig, im Maximum beträgt bei $6,5^\circ\text{C}$ ΔG_z 11 cal/mol.

Der kleine Wert von ΔG_z ist bezeichnend für ein System, das aus einer stark polaren Komponente einerseits und Benzol oder einem wenig substituierten Aromaten andererseits aufgebaut wird. Wie in ausführlichen Rechnungen gezeigt wird, muß man eine zusätzliche exotherme Wechselwirkungsenergie zwischen Dipolmolekül und Aromaten ansetzen, die teils als zusätzliche Induktionsenergie von peripheren Teilladungen des Dipolmoleküls, teils als schwache Wasserstoffbrückenbildung gedeutet werden kann.

Zur Ergänzung werden experimentelle Ergebnisse, die Tschamler¹ am System β,β' -Dichlordäthyläther—Benzol erhielt, ausgewertet und nach denselben Gesichtspunkten diskutiert.

I. Einleitung

Die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Nichtelektrolytmischungen aus den Eigenschaften der reinen Komponenten konnte in der letzten Zeit bei vielen aus einfachen Molekülen aufgebauten Systemen in weitgehender Übereinstimmung zur Erfahrung durchgeführt werden^{2,3}. Als grundlegendes Modell für den flüssigen Zustand diente

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

² Vgl. N. G. Parsonage und L. A. K. Staveley, Quart. Rev. Chem. Soc. [London] **13**, 306 (1959).

³ R. J. Munn, Trans. Faraday Soc., im Druck.

dabei das Zellmodell⁴; die Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Partnern erfolgte vorteilhaft nach einem einfachen Ansatz, der näherungsweise der *Londonschen Theorie* der Dispersionsenergie Rechnung trägt⁵. Besteht eine Komponente aus Dipolmolekülen mit nicht zu großem Moment, so führt die Anwendung der Theorie der Dipol-Dipolwechselwirkung isoliert gedachter Molekülpaaare zu recht brauchbaren Abschätzungen^{5,6}. Für qualitative Betrachtungen läßt sich sagen, daß ΔG_z um so stärker positiv wird, je mehr die Verdampfungswärmen der beiden Komponenten verschieden sind, und je größer das Dipolmoment der polaren Komponente ist. Ferner bedingt ein größeres Dipolmoment der einen Komponente eine positive Zusatzentropie ΔS_z , so daß dann die Mischungswärme ΔH noch stärker positiv wird als ΔG_z .

Völlig anderes Verhalten zeigen Mischungen von (meist schwerflüchtigen) polaren Komponenten mit Benzol oder einfachen Aromaten. Hier nehmen ΔG_z wie ΔH negative bis schwach positive Werte an^{7,8}. Offenbar treten hier zusätzliche exotherme Wechselwirkungsenergien zwischen den ungleichen Partnern auf. Der Betrag dieser zusätzlichen Wechselwirkungsenergie konnte in einem Fall (1,2-Dichloräthan—Benzol bzw. 1,2-Dibromäthan—Benzol) mit einiger Sicherheit abgeschätzt werden⁹. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des zwischenmolekularen Verhaltens des aromatischen Ringes gegeben werden.

II. Das System p-Chlortoluol(1)-Benzol

Von diesem System liegen Bestimmungen der Mischungswärme und der Dichten bereits vor¹⁰: Es ist für äquimolare Konzentration $\Delta H = 35 \text{ cal/mol}$ und $\Delta V = 0,0 \pm 0,2 \text{ ccm/mol}$ (bei 25° C).

Um auch ΔG_z angeben zu können, wurde die Schmelzkurve mittels der Apparatur von *Munn* und *Kohler*¹¹ über den gesamten Konzentrationsbereich aufgenommen. Dabei dienten zur Eichung des Thermistors die

⁴ I. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam 1957.

⁵ F. Kohler, Mh. Chem. **88**, 857 (1957).

⁶ A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

⁷ K. Amaya, vorläufige Angaben in Bull. Chem. Thermodynam. No. 3, 51 (1960).

⁸ Vgl. auch H. Tschamler, Mh. Chem. **81**, 452 (1950).

⁹ A. Neckel und H. Volk, Z. Elektrochem. **62**, 1104 (1958).

¹⁰ K. Schwabe, A. Schlaubitz und W. Wagner, Symposium über Thermodynamik der IUPAC, Fritzens-Wattens, August 1959. Die dort berichteten Dampfdruckmessungen sind offensichtlich mit einem erheblichen methodischen Fehler behaftet, so daß den daraus abgeleiteten Werten für ΔG_z und $T \Delta S_z$ keine Bedeutung zugeschrieben werden kann. — Für die Mitteilung der Fehlergrenze bei den Dichtebestimmungen bin ich Herrn Professor K. Schwabe sehr verbunden.

¹¹ R. J. Munn und F. Kohler, Mh. Chem. **91**, 381 (1960).

Schmelzpunkte von reinem Benzol ($5,533^\circ\text{C}$), von Leitfähigkeitswasser und von reinem Tetrachlorkohlenstoff ($-22,95^\circ\text{C}$).

Benzol wurde von einer schon früher vorgereinigten und über Na aufbewahrten Probe verwendet, nachdem noch einmal sorgfältig fraktioniert destilliert worden war. Dennoch ergab sich aus der Steigung der Erwärmungskurve ein Molenbruch an Verunreinigung von 0,0016, entsprechend einem erniedrigten Schmelzpunkt von $5,428^\circ\text{C}$. Für die Schmelzwärme wurde ein Wert von $L'' = 2370 \text{ cal/mol}$ extrapoliert (Abb. 1), während

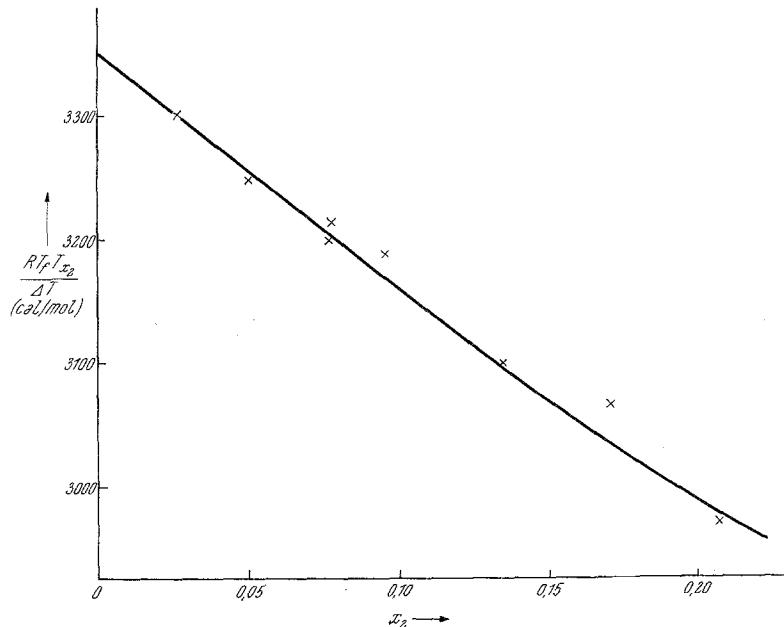


Abb. 1. Zur Kontrolle der Schmelzwärme von Benzol

die Literaturwerte zwischen 2350 und 2378 cal/mol liegen¹². Für $\Delta C_p''$, die Differenz der spezifischen Wärmen von fester und flüssiger Phase am Schmelzpunkt, wurde 0,76 cal/gradmol eingesetzt¹³. Bildet man nach den Angaben von Schwabe, Schlaubitz und Wagner¹⁰ die Funktion $\Delta H/(x_1 x_2)$ (dabei bedeutet x_1 den Molenbruch der Komponente i), so fallen die Punkte am Rand des Konzentrationsintervall es stark heraus, die übrigen Punkte ergeben aber nahezu konstante Werte. Daher erscheint es gerecht-

¹² J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier 1950, gibt den Wert 2378 cal/mol an, während in den Zusammenstellungen des American Petroleum Institute (Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh 1953) der Wert 2351 cal/mol angeführt wird.

¹³ Extrapoliert aus den Angaben der spezifischen Wärmen nach Timmermans, Anm. 12.

fertigt, die partiellen Mischungswärmen proportional zum Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente anzusetzen. So ergibt sich für die Ausrechnung der Aktivitätskoeffizienten von Benzol die Gleichung

$$\log f_2 = -1,85929 \frac{\Delta T}{T} + 0,000298 \frac{\Delta T^2}{T} - 0,000392 x_1^2 \Delta T - \log x_2. \quad (1)$$

p-Chlortoluol wurde abwechselnd im Vak. fraktioniert destilliert und fraktioniert kristallisiert. Danach lag der Schmp. verschiedener Proben

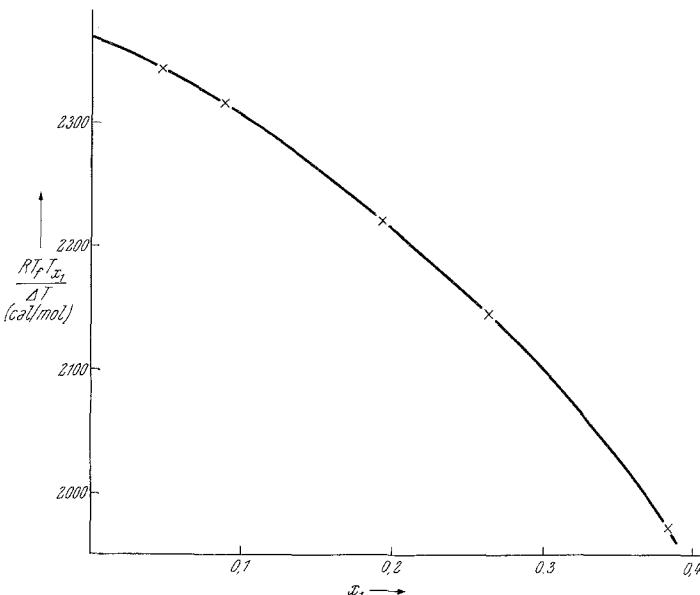


Abb. 2. Zur Bestimmung der Schmelzwärme von p-Chlortoluol

zwischen 7,40 und 7,47° C. Aus dem Betrag der Verunreinigung (Molenbruch 0,006 bis 0,007, vermutlich isomere Chlortoluole) ergibt sich ein korrigierter Schmp. von 7,75° C. Für die Schmelzwärme wurde $L'' = 3350 \text{ cal/mol}$ erhalten (Abb. 2). Für $\Delta C_p''$ konnten der Literatur keine Angaben entnommen werden. Da $\Delta C_p''$ nur in einen nicht sehr ins Gewicht fallenden Korrekturterm eingeht, wurde dafür ein geschätzter Wert von 3,0 cal/gradmol eingesetzt (etwa entsprechend dem Wert $\Delta C_p'' = 2,8 \text{ cal/gradmol}$ von p-Xylol). Damit ergibt sich für die Ausrechnung der Aktivitätskoeffizienten von p-Chlortoluol die Gleichung

$$\log f_1 = -2,60918 \frac{\Delta T}{T} + 0,001168 \frac{\Delta T^2}{T} - 0,000392 x_2^2 \Delta T - \log x_1. \quad (2)$$

Die Meßpunkte sind in Tab. 1 und Abb. 3 zusammengestellt. Für den eutektischen Punkt erhält man bei der Extrapolation $x_1 = 0,44$ und

Tabelle 1.
Die Schmelzkurven des Systems p-Chlortoluol(1)—Benzol und
ihre Auswertung

x_1	t ($^{\circ}$ C)	ΔT	$\log f_2$	$\log f_2/x^2_1$	$\log f_1$	$\log f_1/x^2_2$
0,00000	5,428					
0,04766	2,327	3,101	0,000287	0,1265		
0,08811	— 0,331	5,745	0,000922	0,1188		
0,19375	— 7,407	12,835	0,003724	0,0992		
0,26454	— 12,394	17,808	0,006334	0,0905		
0,38341	— 21,647	27,075	0,009155	0,0623		
0,50685	— 20,993	28,420			0,002081	0,0086
0,57002	— 16,298	23,750			0,003693	0,0200
0,59320	— 14,907	22,359			0,001701	0,0103
0,69370	— 8,529	15,999			0,001621	0,0173
0,79289	— 2,991	10,500			— 0,000322	— 0,0075
0,82953	— 1,114	8,426			0,000561	0,0193
0,86524	0,674	6,638			— 0,000247	— 0,0136
0,90427	2,771	4,619			0,000097	0,0106
0,92224	3,580	3,732			0,000018	0,0030
0,92377	3,713	3,677			— 0,000168	— 0,0288
0,94956	4,982	2,408			— 0,000090	— 0,0354
0,97322	6,127	1,263			— 0,000004	— 0,0061
1,00000	s. Text					

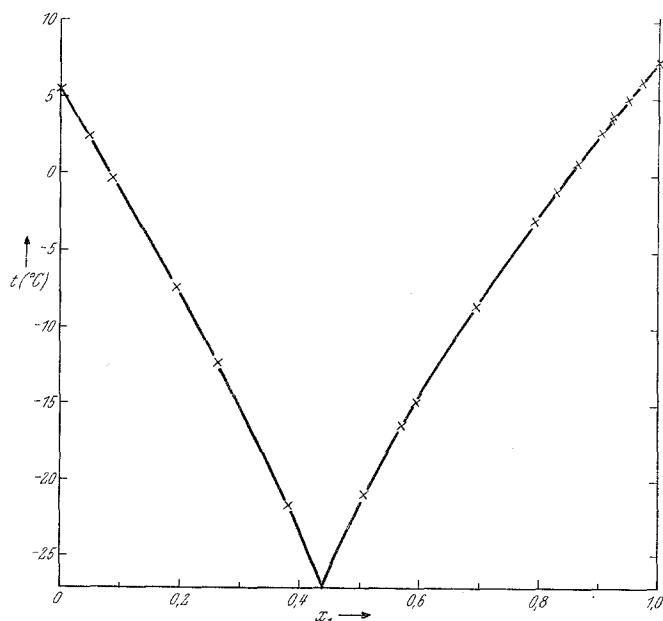


Abb. 3. Die Schmelzkurven des Systems p-Chlortoluol(1)—Benzol

$t = -26,8^\circ \text{C}$. Abb. 4 zeigt die Kurven für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente; der voll ausgezogene Teil der Kurve ist durch die experimentell bestimmten Punkte gelegt, der strichlierte Teil wurde durch Integration der Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung erhalten. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, sind die Streuungen der Meßpunkte stärker als der Leistungsfähigkeit der Apparatur entspricht; die Erklärung dafür liegt

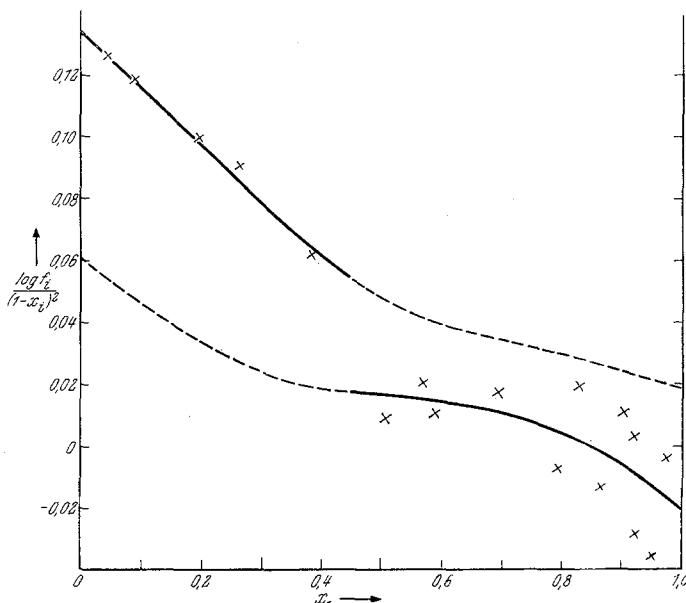


Abb. 4. Die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente, von p-Chlortoluol-Benzol. Strichiert ist jeweils der Teil, der durch Integration nach der Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung erhalten wurde

z. T. darin, daß verschiedene Proben von p-Chlortoluol verwendet wurden und verschiedene Beobachter die Messungen auf der p-chlortoluol-reichen Seite vornahmen. Eine Verbesserung der Genauigkeit der Messungen erscheint aber erst sinnvoll, wenn der Wert von $\Delta C_p''$ von p-Chlortoluol bekannt ist. Die unsymmetrische Art des Konzentrationsverlaufes kann aber schon jetzt als sicher betrachtet werden, und auch die numerischen Werte von ΔG_z , die in Tab. 2 zusammengestellt sind, sollten auf $\pm 1 \text{ cal/mol}$ genau sein.

III. Das System β,β' -Dichlor-diäthyläther(1)-Benzol

Von diesem System liegen Bestimmungen der Mischungswärmen, der Dichten und der Schmelzkurven bereits vor¹. Es ist für äquimolare Mischungen bei 20°C $\Delta H = 32 \text{ cal/mol}$ (das Maximum liegt bei $x_1 = 0,35$ und $34,7 \text{ cal/mol}$) und $\Delta V = -0,24 \text{ ccm/mol}$.

Um auch ΔG_z angeben zu können, werten wir die Schmelzkurve aus, soweit Benzol als feste Phase ausfällt. Die Aktivitätskoeffizienten berechnen sich dann nach Gl. (1), nur der dritte Term der rechten Seite, der die partiellen Mischungswärmen enthält, muß wegen der unsymmetrischen

Tabelle 2. Die zusätzliche freie Mischungsenthalpie des Systems p-Chlortoluol(1)—Benzol bei 6,5° C (in cal/mol)

x_1	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
ΔG_z	3,51	6,23	9,67	11,03	11,04	10,31	9,06	7,29	5,06	2,54	1,24
$\Delta G_z/x_1x_2$	73,9	69,2	60,5	52,5	46,0	41,2	37,7	34,7	31,6	28,2	26,1

Lage der ΔH -Kurve punktweise mittels einer Tangentenkonstruktion gefunden werden. Die *Tschamlerschen* Meßpunkte¹ wie deren Auswertung gibt Tab. 3 wieder. Abgesehen von dem ersten Punkt, der herausfällt,

Tabelle 3.

Die Meßpunkte von *Tschamler*¹ des benzol-reichen Astes des Schmelzdiagrammes von β,β' -Dichlordiäthyläther(1)—Benzol und ihre Auswertung

x_1	t (°C)	ΔT	$\log f_2$	$\log f_2/x_1^2$
0,000	5,4			
0,129	—4,2	9,6	—0,00648	—0,389
0,210	—9,8	15,2	—0,00552	—0,125
0,336	—20,6	26,0	—0,01537	—0,136
0,594	—47,1	52,5	—0,04623	—0,131
0,686	—58,4	63,8	—0,05689	—0,121

ist $\log f_2/x_1^2$ über die Hälfte des Konzentrationsintervalls praktisch konstant. Es wird daher auch $\log f_1/x_2^2$ von dem Wert —0,13 nicht wesentlich abweichen, womit sich für ΔG_z einer äquimolaren Mischung bei 5° C der Wert —41 cal/mol ergibt.

IV. Diskussion

Wie schon in der Einleitung erwähnt, erscheint es zur Erklärung der niedrigen Werte der thermodynamischen Funktionen notwendig, eine zusätzliche negative Wechselwirkungsenergie zwischen polarer Komponente und Benzol einzuführen. Für diese zusätzliche Wechselwirkungsenergie sind folgende Deutungen möglich:

$$1. \text{ Die übliche Berechnung der Induktionsenergie}^{5,6} (w_{12})_{\text{ind}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{2 R_{12}^{*6}}$$

ist unzureichend, wenn periphere Teilladungen der polaren Komponente induzierend auf die leicht verschiebblichen π -Elektronen des Benzols einwirken. Nicht nur, daß das induzierende Moment nicht im Schwerpunkt des Dipolmoleküls, sondern mehr an dessen Oberfläche lokalisiert sein kann, es scheint bei den aromatischen Ringen oft auch das induzierte

Moment außerhalb des Molekülschwerpunkts zu liegen (wenn z. B. die Polarisation der Bindungen zu den o-ständigen C-Atomen besonders ausgeprägt ist). Der Abstand von induzierendem und induziertem Moment braucht nur auf zwei Drittel des Schwerpunktsabstandes zu sinken, und die Induktionsenergie steigt um über eine Größenordnung!

2. Es liegen schwache Wasserstoffbrückenbindungen vor. Es ist bekannt, daß der aromatische Ring bis zu einem gewissen Grad basisch reagiert, also als Acceptor für H-Atome dienen kann¹⁴. Darüber hinaus konnte bei den Systemen Chloroform—Benzol und 1,2-Dichloräthan—Benzol eine Abnahme der C—H-Dehnfrequenz der polaren Komponente bei steigender Benzolkonzentration beobachtet werden^{9, 15}.

Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Deutungen ist möglich, wenn man über die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Wechselwirkungsenergie eine Aussage machen kann. Im ersten Fall ist keine oder eine nur schwache Temperaturabhängigkeit zu erwarten, im zweiten Fall, wo es sich um spezifische Orientierungen handelt, müßte die Temperaturabhängigkeit bedeutend sein. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie ist proportional $1/T$, d. h. daß $w_{\text{or}} = -T \frac{dw_{\text{or}}}{dT}$. Für Wasserstoffbrückenbindungen fehlen noch genaue Angaben der Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergien, doch dürfte aus dem bisherigen Material zu schließen sein¹⁶, daß auch bei ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen w_{H} von $-T \cdot dw_{\text{H}}/dT$ nicht wesentlich verschieden ist. Daher wird man in unserem Fall 2 diese Temperaturabhängigkeit zumindest näherungsweise erwarten können.

Es wurde nun die Berechnung der thermodynamischen Funktionen nach den früher entwickelten Gesichtspunkten^{5, 6} vorgenommen, doch wurden für die Wechselwirkungsenergie ungleicher Partner zusätzliche Parameter angesetzt, welche die beiden oben diskutierten Möglichkeiten berücksichtigen:

$$\Lambda_{12} = (\Lambda_{12})_{\text{disp}} + (\Lambda_{12})_{\text{ind}} - (w_{\text{ind}} + w_{\text{H}}).$$

w_{ind} steht hierbei für die zusätzliche Induktionsenergie, verursacht durch die periphere Lage der Teilladungen, w_{H} für die Energie einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung. Das negative Vorzeichen beruht nur auf der Definition $\Lambda_{ij} = -z \cdot w_{ij}$, so daß die Λ_{ij} alle positive, die w_{ij} alle negativen Größen sind. Sollte die zusätzliche Wechselwirkung gleichzeitig mit mehreren Nachbarn stattfinden (Koordinationszahl größer als eins), so müßte für eine Einzelwechselwirkung der entsprechende w -Wert noch

¹⁴ J. H. Hildebrand und R. L. Scott, Ann. Rev. Physic. Chem. **1**, 77 (1950).

¹⁵ A. Nikuradse und R. Ulbrich, Z. physik. Chem. (N. F.) **2**, 9 (1954).

¹⁶ Vgl. G. C. Pimentel und A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, San Francisco 1960, Appendix B.

durch die Koordinationszahl dividiert werden. w_{ind} wurde temperaturunabhängig angenommen, für dw_{H}/dT wurde $-w_{\text{H}}/T$ gesetzt. Die in die Rechnung eingehenden Eigenschaften der reinen Komponenten sowie die daraus abgeleiteten Parameter sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die

Tabelle 4. Die verwendeten Werte für die Eigenschaften der reinen Komponenten und die daraus abgeleiteten Parameter (vgl. Anm. 5 und 6)

	p-Chlortoluol(1)—Benzol	β,β' -Dichloräthyläther—Benzol
L_2' bei 20°C (cal/mol)	8136,4	8136,4
V_2 bei 30°C (ccm/mol)	88,867	88,867
α_2 (ccm/mol)	$10,3759 \cdot 10^{-24}$	$10,3759 \cdot 10^{-24}$
Λ_{22} cal/mol)	11097,8	11097,8
R_{22}^* (cm)	$5,88706 \cdot 10^{-8}$	$5,88706 \cdot 10^{-8}$
L_1' bei 20°C (cal/mol)	11000	11900
V_1 bei 20°C (cal/mol)	118,31	117,3
α_1 (ccm/mol)	$14,2907 \cdot 10^{-24}$	$12,33 \cdot 10^{-24}$
$\mu_1 (\cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.})$	1,95	2,60
R_{11}^* (cm)	$6,52710 \cdot 10^{-8}$	$6,52707 \cdot 10^{-8}$
Λ_{11} (cal/mol), davon	14854,6	16090,0
$(\Lambda_{11})_{\text{disp}}$	14467,1	15063
$(\Lambda_{11})_{\text{ind}}$	121,4	186
$(\Lambda_{11})_{\text{orient}}$	266,1	841
R_{12}^* (cm)	$6,20708 \cdot 10^{-8}$	$6,20707 \cdot 10^{-8}$
$(\Lambda_{12})_{\text{disp}}$ (cal/mol)	12621,7	12305,9
$(\Lambda_{12})_{\text{ind}}$	59,6	105,9
ρ	0,10872	0,10871
δ	0,33852	0,44984

Parameter w_{ind} und w_{H} wurden dann so bestimmt, daß ΔG_z und $T\Delta S_z$ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die resultierenden Werte sind in Tab. 5 wiedergegeben. Eine Aufspaltung der Summe ($w_{\text{ind}} + w_{\text{H}}$) bei dem System 1,2-Dichloräthan—Benzol würde eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des trans-gauche-Gleichgewichtes bei Dichloräthan voraussetzen und ist deshalb hier nicht versucht worden.

Vor einer Diskussion der zusätzlichen Energieparameter einiges zu der Genauigkeit, die den Werten der Tab. 5 beigegeben wird. Im allge-

Tabelle 5. Die Parameter für die zusätzliche exotherme Energiewechselwirkung zwischen ungleichen Partnern w_{ind} und w_{H} in cal/mol

System	$-w_{\text{ind}}$	$-w_{\text{H}}$	$-(w_{\text{ind}} + w_{\text{H}})$
p-Chlortoluol—Benzol	252	348	600
β,β' -Dichloräthyläther—Benzol .. 1155		495	1650
1,2-Dichloräthan—Benzol ⁹			475

meinen wird die Genauigkeit der berechneten thermodynamischen Funktionen um so geringer, je größer die Unterschiede im Molvolumen der Komponenten sind (vgl. den Parameter φ der Tab. 4) und je größer das Dipolmoment der polaren Komponente ist. Als ähnlich gelagertes Beispiel kann das System β,β' -Dichlordiäthyläther—n-Hexan dienen¹⁷, wo die berechneten Werte (ohne Benutzung willkürlicher Parameter) die beobachteten auf 5 bis 50 cal/mol (oder 3% bis 20%) wiedergaben. Die Unsicherheit der w -Werte der Tab. 5 ist etwa dreimal so groß, dürfte also 150 cal/mol nicht übersteigen.

Beginnen wir mit einer Besprechung der Werte von w_{ind} , so müssen wir die Größe und die periphere Lage der maßgebenden Teilladungen vergleichen. Bei 1,2-Dichloräthan wie bei p-Chlortoluol ist das Bindungsmoment C—Cl entscheidend, das bei Dichloräthan durch das zweite Chloratom geschwächt wird, während es bei p-Chlortoluol durch das Bindungsmoment $\text{CH}_3\text{—C}$ verstärkt wird. Auch ist die Lage des C—Cl-Dipoles bei p-Chlortoluol weiter vom Molekülschwerpunkt entfernt. Deswegen wird man annehmen können, daß bei Dichloräthan der Beitrag von w_{ind} um einiges geringer ist als bei p-Chlortoluol. Bei β,β' -Dichlordiäthyläther nimmt man eine ringähnliche Molekülgestalt an¹⁷; dadurch erhalten die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff eine besonders periphere Lage. Das Partialmoment, das zwischen dem Sauerstoffatom und den einsamen Elektronenpaaren wirksam ist, dürfte eher größer sein als das Gesamtmoment. Daher ist es recht plausibel, daß w_{ind} hier einen sehr großen Wert annimmt.

Andererseits erscheint es befriedigend, daß in allen drei Beispielen die Energien der Wasserstoffbrückenbindungen von gleicher Größenordnung sind. Handelt es sich doch immer um an C gebundene H-Atome; während bei Dichloräthan und Dichlordiäthyläther ein am selben C-Atom gebundenes Cl-Atom für die Aktivierung verantwortlich ist, sind bei p-Chlortoluol die H-Atome der Methylgruppe durch das p-ständige Cl-Atom, möglicherweise auch durch den Einfluß der Hyperkonjugation¹⁸ gelockert. Es läßt sich schwer abschätzen, welcher aktivierende Einfluß stärker ist. Die Tatsache, daß w_H bei dem System p-Chlortoluol—Benzol den geringsten Wert annimmt, könnte auch darauf beruhen, daß pro p-Chlortoluolmolekül nur eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet werden kann, während bei Dichloräthan und Dichlordiäthyläther ein Molekül auch zwei Brückenbindungen eingehen könnte. Übrigens zeigt sich der Einfluß von w_H nicht nur in $T\Delta S_z$, sondern auch in ΔV . Dafür berechnet

¹⁷ Vgl. H. Tschamler, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 145 (1950).

¹⁸ Eine Aktivierung von H-Atomen der Methylgruppe nur unter dem Einfluß der Hyperkonjugation konnte bei dem System Mesitylen—Triäthylamin von F. Kohler und A. Neckel, Mh. Chem. **87**, 199 (1956), festgestellt werden.

sich bei p-Chlortoluol—Benzol + 1,36 ccm/mol (experimenteller Wert $0,0 \pm 0,2$ ccm/mol), bei β,β' -Dichlordiäthyläther—Benzol + 1,47 ccm/mol (experimenteller Wert — 0,24 ccm/mol). Die zusätzliche Kontraktion kann nur auf spezifische Wechselwirkungen zurückgeführt werden und entspricht in ihrer relativen Größe durchaus den Zahlen der Tab. 5. Der ΔV -Wert des Systems 1,2-Dichloräthan—Benzol kann wegen des unbekannten Einflusses des trans-gauche-Gleichgewichts nicht diskutiert werden.

Bei aller Reserve, die man den genauen Zahlenwerten von w_{ind} und w_H entgegenbringen wird, ist es erfreulich, wenn man diese Effekte über verschwommene qualitative Vorstellungen hinaus erfassen kann. Eine systematische Untersuchung und Durchrechnung von weiteren analog aufgebauten Systemen würde nicht nur unsere Kenntnis vom zwischenmolekularen Verhalten aromatischer und polarer Moleküle vertiefen, sondern uns auch dem Ziel der Vorausberechnung thermodynamischer Mischungsfunktionen technisch interessanter Systeme näherbringen.

Den Herren *A. Enenkel, H. Huemer* und *H. Marchart* bin ich für ihre Unterstützung bei der Reinigung von p-Chlortoluol und bei der Bestimmung des p-chlortoluol-reichen Teiles des Schmelzdiagramms sehr verbunden.