

THERMOCHEMIE ISOMERER CHLORTOLUOLE

K. SCHWABE, A. SCHLAUBITZ und W. WAGNER

*Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen
Hochschule, Dresden, Deutschland*

Vor einigen Jahren haben wir das thermochemische Verhalten der isomeren Hexachlorcyclohexane untersucht¹. Es wurde geprüft, ob die in den Patentschriften beanspruchte thermochemische Umwandlung der als Insektizid unwirksamen Isomeren in das hochwirksame und technisch so wichtige γ -Isomere thermodynamisch möglich ist. Neben den Verbrennungswärmen, die zeigten, dass das γ -Isomere leider das energiereichste unter den bei der Photochlorierung des Benzols hauptsächlich entstehenden Hexachlorcyclohexanen ist, wurden auch die Lösungswärmen der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Aktivitäten gemessen. Dabei wurden im gleichen Lösungsmittel relativ grosse Unterschiede zwischen den Isomeren gefunden, die auf den verschiedenen Werten der Schmelzwärmen beruhen konnten. Es sind daher flüssige isomere Verbindungen untersucht worden, bei denen die Schmelzwärmen keinen Anteil an den Messergebnissen haben. Die Versuche wurden mit den drei isomeren Chlortoluolen ausgeführt. Von deren Mischsystemen mit Benzol sind die Aktivitäten, die Mischvolumina und die Mischungswärmen gemessen worden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Aktivitäten

Die Aktivitäten sind durch statische Messung der Dampfdruckerniedrigung der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel bestimmt worden. Die Messungen wurden nach einer Differentialmethode von F. Klages und K. Möhler² ausgeführt. Als Manometerflüssigkeit wird hierbei das reine Lösungsmittel verwendet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die trotz Entlüftung von Apparatur und Substanzen stets vorhandenen geringen Luftmengen sich sowohl auf Lösung wie auf Lösungsmittel gleich auswirken. Ausserdem erlaubt das Lösungsmittelmanometer eine etwa zwanzigmal grössere Ablesegenauigkeit als das Quecksilbermanometer.

Die verwendete Apparatur ist in *Bild 1* schematisch dargestellt. Sie besteht aus der Entlüftungsanlage (*a*) und dem eigentlichen Differentialmanometer (*b*). Um das Lösungsmittel zu entlüften, wird es in dem Kolben A bis unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt. Der Apparaturteil (*a*) wird dann mit einer Quecksilberdiffusionspumpe auf 10^{-5} Torr evakuiert. Der Entlüftungsgrad kann an einem McLeod-Manometer G überprüft werden. Nach Beendigung der Entlüftung wird Hahn D geschlossen, das Lösungsmittel aufgetaut und von A nach B destilliert. Der Kühler C wird während der Destillation mit einer Eis-Kochsalz-Sole gespeist. Der gleiche Entlüftungsprozess wird nochmals ausgeführt, so dass sich am Ende das Lösungsmittel wieder im Kolben A befindet.

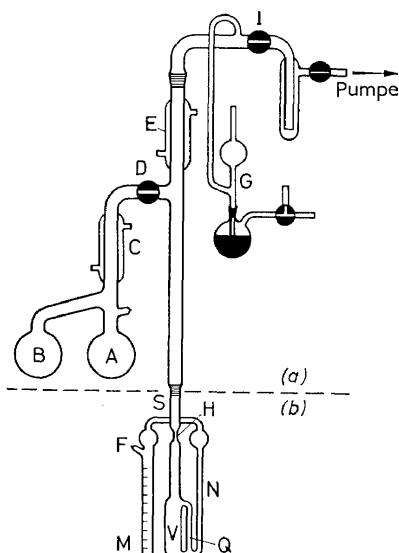


Bild 1. Apparatur zur Dampfdruckmessung

Dieser Behandlung schliesst sich eine Feinentlüftung an: Das Lösungsmittel wird bei laufender Pumpe am Rückflusskühler C destilliert. Dabei sammeln sich die letzten Luftspuren im oberen Kühlerenteil an. Diese werden entfernt, indem zunächst bei geschlossenem Hahn I der Hahn D geöffnet wird. Der Apparaturteil D-I füllt sich mit Lösungsmitteldampf und Luftresten. Dann wird Hahn D geschlossen und wieder evakuiert. Das Verfahren wird wiederholt, bis das McLeod den gewünschten Entlüftungsgrad anzeigt.

Das Differentialmanometer (b) wird durch den Einfüllstutzen F mit der zweiten Mischungskomponente beschickt und über Schliff S mit der Entlüftungsanlage verbunden. Diese Komponente wird gleichfalls unter ihren Schmelzpunkt gekühlt und die gesamte Entlüftungsoperation nochmals wiederholt. Sodann wird die erforderliche Menge Lösungsmittel in das Vorratsgefäß V überdestilliert, wobei der Kühler E von einer Kühlsole durchflossen wird. Nach dem Abschmelzen bei H ist das Differentialmanometer messbereit.

Die gewünschten Mischungsverhältnisse werden durch Überschüttneln des Lösungsmittels vom Vorratsgefäß V in das Messgefäß M hergestellt. Dieses ist graduirt und geeicht, so dass die Konzentrationen berechnet werden können.

Die Dampfdruckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel wird an der Messkapillare N abgelesen. Die Bezugbasis für die Ablesungen ist der Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare Q. Diese besitzt den gleichen Querschnitt von 1,4 mm wie die Messkapillare N, so dass die Kapillarszension keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat*.

*Es bestanden ursprünglich Bedenken, ob nicht trotz der langen Kapillare zwischen Vorratsgefäß V für das reine Lösungsmittel und Messgefäß M mit der Lösung eine isotherme Destillation stattfinden könne. Selbst bei mehrstündiger Beobachtung konnte jedoch nach Einstellung des Gleichgewichtes nie eine Veränderung des Meniskus in der Kapillare N beobachtet werden. Eine einmal eingestellte Dampfdruckdifferenz blieb auch über Stunden hinweg konstant.

THERMOCHEMIE ISOMERER CHLORTOLUOLE

Die Messungen sind in einem Wasserthermostaten bei 25°C durchgeführt worden. Mit dieser Anordnung konnten die Aktivitätskoeffizienten mit einer Genauigkeit von $\pm 2,5$ Prozent bestimmt werden.

Durch graphische Intergration der Gibbs–Duhem'schen Gleichung wurden aus den gemessenen Dampfdruckerniedrigungen die Aktivitätskoeffizienten der Isomeren errechnet. Da diese zunächst auf die verdünnte Lösung bezogen sind, erfolgte eine Umnormierung auf den reinen Stoff, um weitere thermodynamische Berechnungen anschliessen zu können.

In *Tabelle 1* sind die gemessenen Dampfdruckerniedrigungen und die Aktivitätskoeffizienten der Mischsysteme Chlortoluole–Benzol zusammengestellt.

Mischungswärmen

Die Messungen sind mit einem Kalorimeter ausgeführt worden, das im Laufe verschiedener anderer Arbeiten weiterentwickelt worden ist (*Bild 2*).

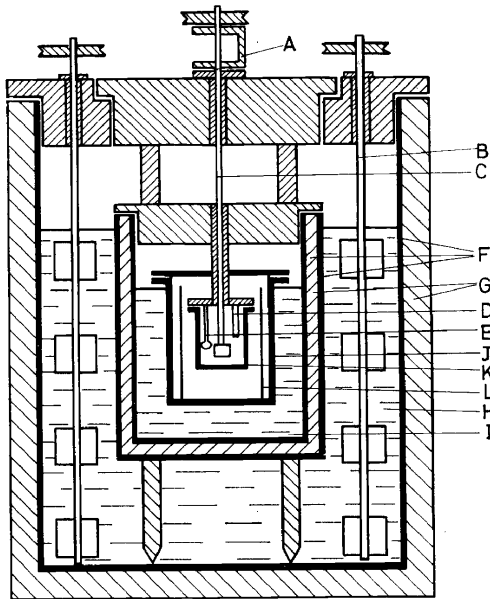


Bild 2. Schematischer Aufbau des Kalorimeters: A, Fallvorrichtung; B, Thermostatentrührer; C, Kalorimeterrührer; D, Thermosäule; E, Heizer; F, Metallgefässe; G, Isolationsschichten; H, äusseres Wasserbad, I, inneres Wasserbad; J, Mantelgefäss; K, Kalorimetergefäss; L, Konvektionsschild

Das Kalorimetergefäss besteht aus hochglanzvernickeltem Messingblech. Durch den Deckel sind der Heizer, die Thermosäule und der Rührer, der gleichzeitig als Zertrümmerer dient, gasdicht durchgeführt. Die Thermosäule besteht aus 147 Kupfer–Konstantan–Elementen. Die Ampullen sind der Form des Kalorimetergefässes weitgehend angepasst. Das Kalorimeter befindet sich in einem Tian'schen Vielmantelthermostat, dessen Temperaturschwankungen im Innenmantel kleiner als 10^{-5} Grad sind. Die gesamte Anlage ist in einem temperaturkonstanten Raum ($\pm 0,07^\circ$) untergebracht. Die Spannung über dem elektrischen Heizer wurde mit

Tabelle 1. Aktivitätskoeffizienten der Systeme Chlortoluol-Benzol
 ($p_A^* = 94,91$ mm Hg; $p_B^* = 3,5 \pm 0,5$ mm Hg)

γ_B	o-Chlortoluol					m-Chlortoluol					p-Chlortoluol					
	p_B (mm Hg)	Δh (mm Bzl)	p_A (mm Hg)	f_A	f_B	Δh (mm Bzl)	p_A (mm Hg)	f_A	f_B	Δh (mm Bzl)	p_A (mm Hg)	f_A	f_B	Δh (mm Bzl)	p_A (mm Hg)	f_A
0,05	0,18	72,5	90,07	0,9990	4,055	69,5	90,26	1,0011	3,848	76,0	89,85	0,9965	2,941			
0,10	0,35	128,0	86,33	1,0107	3,475	125,5	86,50	1,0127	3,339	149,5	84,95	0,9946	3,060			
0,15	0,53	177,0	83,01	1,0286	3,048	179,0	82,88	1,0274	3,019	209,5	80,92	1,0031	2,893			
0,20	0,70	228,5	79,53	1,0476	2,788	227,0	79,62	1,0488	2,739	265,5	77,15	1,0161	2,723			
0,25	0,88	276,0	76,29	1,0718	2,574	278,0	76,17	1,0701	2,558	318,5	73,56	1,0335	2,572			
0,30	1,05	323,5	73,07	1,0996	2,407	324,5	73,01	1,0987	2,386	366,5	70,31	1,0583	2,419			
0,35	1,23	368,0	70,03	1,1352	2,255	362,5	70,39	1,1410	2,208	407,5	67,49	1,0940	2,259			
0,40	1,40	400,5	67,77	1,1901	2,085	388,5	68,54	1,2036	2,021	439,0	65,30	1,1467	2,090			
0,45	1,58	424,5	66,05	1,2539	1,920	403,5	67,40	1,2796	1,847	462,5	63,61	1,2185	1,925			
0,50	1,75	441,5	64,79	1,3653	1,764	415,5	66,46	1,4005	1,688	479,5	62,38	1,3146	1,771			
0,55	1,93	453,5	63,84	1,4948	1,610	434,5	65,06	1,5233	1,550	494,5	61,20	1,4329	1,624			
0,60	2,10	465,5	62,90	1,6569	1,507	467,0	62,80	1,6542	1,471	511,0	59,97	1,5798	1,525			
0,65	2,28	479,5	61,82	1,8610	1,405	507,0	60,05	1,8077	1,395	529,5	58,60	1,7640	1,428			
0,70	2,45	497,5	60,52	2,1256	1,317	550,0	57,12	2,0061	1,322	551,0	57,05	2,0036	1,343			
0,75	2,63	523,0	58,67	2,4727	1,245	593,0	54,17	2,2830	1,264	576,0	55,27	2,3292	1,268			
0,80	2,80	560,0	56,12	3,0046	1,182	638,5	51,08	2,6910	1,205	611,0	52,85	2,7700	1,206			
0,85	2,98	615,5	52,38	3,6793	1,128	686,0	47,85	3,3611	1,150	657,0	49,71	3,4920	1,149			
0,90	3,15	689,5	47,45	4,9996	1,080	736,0	44,46	4,6845	1,098	711,5	46,04	4,8510	1,098			
0,95	3,33	777,0	41,65	8,7778	1,094	791,5	40,72	8,5812	1,047	772,5	41,94	8,8380	1,048			

THERMOCHEMIE ISOMERER CHLORTOLUOLE

einem Feussner-Kompensator bestimmt. Der Thermostrom ist mit einem Zeiss-Skalengalvanometer gemessen worden. Es konnten noch Temperaturänderungen von $5 \cdot 10^{-5}$ Grad bestimmt werden. Die Messgenauigkeit liesse sich durch Kompensation des Thermostromes steigern. Das erwies sich jedoch als zwecklos, da die Hauptfehlerquelle in der Auswertung des Temperatur-Zeit-Verlaufes liegt. Eine nähere Untersuchung dieser Frage zeigte, dass bei diesen anisothermen Messungen relativ kleiner und nicht augenblicklich freiwerdender Mischungswärmen sowohl eine rechnerische wie eine graphische Auswertung des Temperaturverlaufes mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist, weil $\Delta T/\Delta t$ sich nicht linear mit der Temperatur ändert. Da der Hauptanteil des mittleren Fehlers auf die Extrapolation der Temperatur-Zeit-Kurve bei der Auswertung entfällt, vergrößert er sich mit dem Betrag der Wärmetönung.

Eine Untersuchung des schon vielfach gemessenen Systems Tetrachlorkohlenstoff-Benzol zur Prüfung der Apparatur ergab gute Übereinstimmung mit den zuverlässigsten Werten anderer Autoren (Bild 3). Der maximale mittlere Fehler betrug bei diesen Messungen $\pm 1,2$ Prozent.

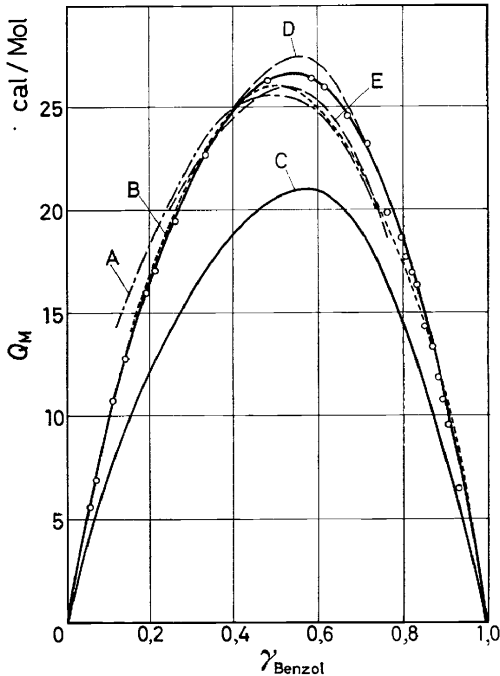


Bild 3. Mischungswärmen des Systems Tetrachlorkohlenstoff-Benzol bei 25°C in cal/Mol Mischung: A, Hirobe (1926); B, Kirejew u.a. (1937); C, Vold (1937); D, Schulze (1951); E, Cheesman u. Whitaker (1952); \circ , eigene Messungen

Die mittleren molaren Mischungswärmen der drei Chlortoluole mit Benzol sind in Tabelle 2 und Bild 4 dargestellt. Es ist ein maximaler Fehler von $\pm 3,5$ Prozent berechnet worden. Während sich die

Tabelle 2. Mittlere molare Mischungswärmen der Systeme Chlortoluole-Benzol
(A = Benzol; B = Chlortoluole)

γ_A	n_B (Mol)	n_A (Mol)	Heizenergie Q_H (cal)	Gemessene Mischungswärme (cal)	Q_M (cal/Mol)
<i>o</i> -Chlortoluol-Benzol					
0,858	0,107	0,645	4,157	17,11	20,8
0,684	0,212	0,452	6,873	23,06	34,2
0,530	0,285	0,322	17,796	23,72	39,1
0,444	0,341	0,272	16,301	24,31	39,7
0,322	0,380	0,180	12,390	18,49	33,0
0,230	0,462	0,138	12,337	15,21	25,4
<i>m</i> -Chlortoluol-Benzol					
0,950	0,031	0,582	3,460	7,52	12,2
0,842	0,113	0,601	6,951	22,68	32,0
0,749	0,167	0,497	12,462	29,95	45,2
0,575	0,253	0,342	12,439	36,10	60,6
0,446	0,356	0,287	17,810	39,15	60,8
0,401	0,363	0,243	17,894	34,45	56,8
0,311	0,416	0,188	11,689	28,01	46,4
0,203	0,451	0,115	10,860	17,12	30,3
<i>p</i> -Chlortoluol-Benzol					
0,963	0,032	0,845	5,453	6,04	6,9
0,882	0,096	0,718	6,872	13,51	16,6
0,695	0,176	0,402	4,845	16,57	28,7
0,562	0,255	0,327	6,867	19,40	33,3
0,464	0,302	0,261	13,884	19,99	35,5
0,320	0,427	0,201	16,359	18,90	30,1
0,205	0,458	0,119	13,893	12,91	22,4
0,103	0,508	0,059	8,187	7,78	13,7

Mischungswärmen von *o*- und *p*-Chlortoluol im ganzen Konzentrationsbereich wenig unterschieden, ergibt das *m*-Chlortoluol fast doppelt so grosse Werte.

Mischvolumina

Die Volumina der Mischsysteme wurden aus Dichtemessungen bestimmt. Es ergab sich für alle drei Mischungen, dass im gesamten Konzentrationsbereich sich die Mischvolumina additiv aus den Einzelvolumina zusammensetzen.

THEORETISCHER TEIL

Die gemessenen Aktivitätskoeffizienten und Mischungswärmen gestatten die drei Mischsysteme der Chlortoluole mit Benzol durch ihre Überschussfunktionen zu charakterisieren. Man erhält die freie Überschussenthalpie aus

THERMOCHEMIE ISOMERER CHLORTOLUOLE

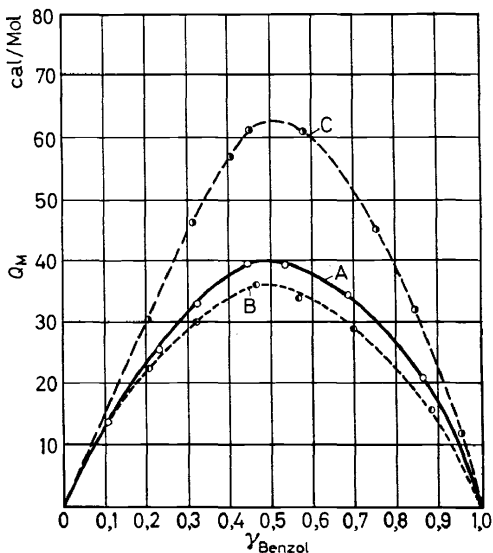


Bild 4. Mischungswärmen der Systeme Chlortoluol-Benzol bei 25°C in cal/Mol Mischung: A, *o*-Chlortoluol-Benzol; B, *m*-Chlortoluol-Benzol; C, *p*-Chlortoluol-Benzol

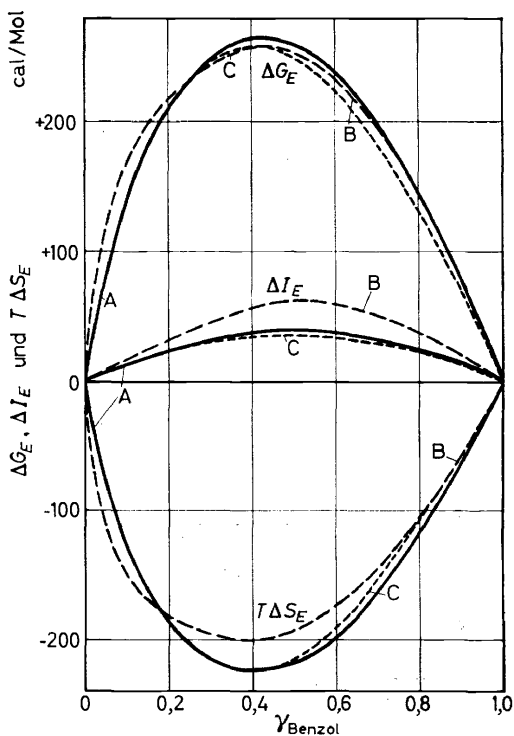


Bild 5. Überschussfunktionen der Mischsysteme Chlortoluol-Benzol bei 25°C: A, *o*-Chlortoluol-Benzol; B, *m*-Chlortoluol-Benzol; C, *p*-Chlortoluol-Benzol

$$\Delta G_E = RT(\gamma_A \ln f_A + \gamma_B \ln f_B)$$

und kann nach

$$\Delta G_E = \Delta I_E - T \Delta S_E$$

mit den gemessenen Mischungswärmen die Überschussentropien berechnen. Diese Werte sind in *Tabelle 3* und *Bild 5* zusammengestellt.

Nach der von Guggenheim³ aufgestellten Theorie streng regulärer Lösungen verhalten sich Mischungen, deren Partner gleiche Molekülgrösse und -gestalt besitzen, hinsichtlich ihrer Entropieänderung ideal. Für diese Systeme ist die Überschussentropie gleich Null, und es gilt

$$\Delta G_E = \Delta I_E; \Delta S_E = 0$$

Dieser Theorie liegt ein vereinfachtes Gittermodell zugrunde, nach dem die Moleküle der beiden Komponenten im Gitter austauschbar sind, ohne dass sich mit der Zusammensetzung die intermolekularen Abstände ändern.

Die untersuchten Mischsysteme der isomeren Chlortoluole mit Benzol gestatten keinen unmittelbaren Vergleich mit dieser Theorie, denn die Bedingung gleicher Molekülgrössen der Mischungspartner ist nicht erfüllt. Die Molvolumina (cm³/Mol) der untersuchten Stoffe sind:

Benzol	<i>o</i> -Chlortoluol	<i>m</i> -Chlortoluol	<i>p</i> -Chlortoluol
89,4 cm ³ /Mol	117,3 cm ³ /Mol	119,2 cm ³ /Mol	118,7 cm ³ /Mol

Beim Mischen wird eine Überschussentropie auftreten.

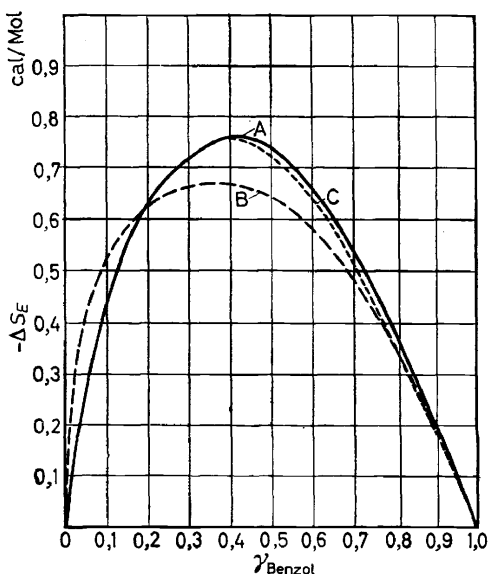


Bild 6. Überschussentropien der Mischsysteme Chlortoluol–Benzol bei 25°C: A, *o*-Chlortoluol–Benzol; B, *m*-Chlortoluol–Benzol; C, *p*-Chlortoluol–Benzol

Tabelle 3. Überschussfunktionen der Systeme Chlortoluol-Benzol

γ_B	<i>o</i> -Chlortoluol					<i>m</i> -Chlortoluol					<i>p</i> -Chlortoluol-Benzol					
	ΔG_E (cal/Mol)	ΔF_E (cal/Mol)	$T\Delta S_E$ (cal/Mol)	ΔS_E (Cl/Mol)	ΔG_E (cal/Mol)	ΔF_E (cal/Mol)	$T\Delta S_E$ (cal/Mol)	ΔS_E (Cl/Mol)	ΔG_E (cal/Mol)	ΔF_E (cal/Mol)	$T\Delta S_E$ (cal/Mol)	ΔS_E (Cl/Mol)	ΔG_E (cal/Mol)	ΔF_E (cal/Mol)	$T\Delta S_E$ (cal/Mol)	ΔS_E (Cl/Mol)
	0,05	40,9	8,4	-32,5	-0,11	40,58	12,2	-32,4	-0,11	30,0	7,2	-22,8	-0,08	30,0	7,2	-22,8
0,10	74,4	15,4	-59,0	-0,20	78,15	21,7	-56,5	-0,19	63,4	13,4	-50,0	-0,17	63,4	13,4	-50,0	-0,17
0,15	113,4	21,3	-92,1	-0,31	111,8	30,4	-81,4	-0,27	96,5	18,1	-78,4	-0,26	96,5	18,1	-78,4	-0,26
0,20	143,5	26,3	-117,2	-0,38	142,4	38,4	-104,0	-0,35	128,0	22,0	-106,0	-0,36	128,0	22,0	-106,0	-0,36
0,25	170,8	30,4	-140,4	-0,47	169,2	45,3	-123,9	-0,42	154,6	25,7	-128,9	-0,43	154,6	25,7	-128,9	-0,43
0,30	195,6	33,6	-162,0	-0,54	193,6	51,0	-142,6	-0,48	180,5	28,7	-151,8	-0,51	180,5	28,7	-151,8	-0,51
0,35	217,3	36,0	-181,3	-0,61	215,1	55,8	-159,3	-0,53	202,6	31,0	-171,6	-0,58	202,6	31,0	-171,6	-0,58
0,40	236,0	37,8	-198,2	-0,66	232,6	59,3	-173,3	-0,58	223,4	32,5	-190,9	-0,64	223,4	32,5	-190,9	-0,64
0,45	247,4	39,0	-208,4	-0,70	244,7	60,8	-183,9	-0,62	239,1	34,1	-205,0	-0,69	239,1	34,1	-205,0	-0,69
0,50	260,3	39,8	-220,5	-0,74	254,8	62,2	-192,6	-0,65	250,4	35,3	-215,1	-0,72	250,4	35,3	-215,1	-0,72
0,55	262,5	39,9	-222,6	-0,75	254,9	61,0	-193,9	-0,65	253,9	35,3	-218,6	-0,73	253,9	35,3	-218,6	-0,73
0,60	265,4	38,1	-227,3	-0,76	256,5	57,0	-199,5	-0,67	258,5	34,2	-224,3	-0,76	258,5	34,2	-224,3	-0,76
0,65	259,6	35,3	-224,3	-0,75	251,0	51,3	-199,6	-0,67	254,8	32,1	-222,7	-0,75	254,8	32,1	-222,7	-0,75
0,70	248,4	31,5	-216,9	-0,73	241,0	45,2	-195,8	-0,66	245,5	29,5	-216,0	-0,72	245,5	29,5	-216,0	-0,72
0,75	231,3	27,3	-204,0	-0,68	226,3	38,2	-188,1	-0,63	230,8	23,9	-204,9	-0,69	230,8	23,9	-204,9	-0,69
0,80	207,5	22,5	-185,0	-0,62	211,1	30,1	-181,0	-0,61	209,7	17,9	-187,9	-0,63	209,7	17,9	-187,9	-0,63
0,85	176,6	17,3	-159,3	-0,53	199,3	23,7	-175,6	-0,59	181,1	13,3	-163,2	-0,55	181,1	13,3	-163,2	-0,55
0,90	136,5	11,9	-124,6	-0,42	173,9	15,9	-158,0	-0,53	143,4	7,2	-130,1	-0,44	143,4	7,2	-130,1	-0,44
0,95	83,1	5,9	-77,2	-0,26	124,2	8,1	-116,1	-0,39	90,8	7,2	-83,6	-0,28	90,8	7,2	-83,6	-0,28

Wenn jedoch das Guggenheim'sche Modell die tatsächlichen Mischungsvorgänge wiederzugeben vermag, so ist zu erwarten, dass die Überschussentropien der drei Mischsysteme gleich oder doch zumindest ähnlich sind. Denn die Molekülgrößen der drei Isomeren unterscheiden sich kaum, so dass das Größenverhältnis zwischen den Mischungskomponenten stets gleich ist. Bei Austausch der Molekülarten wäre stets eine gleiche Änderung des Gittertypes zu erwarten.

Ein Vergleich der in *Tabelle 3* bzw. in *Bild 6* wiedergegebenen Überschussentropien ergibt tatsächlich, dass sich die Werte für die drei Isomeren nicht wesentlich unterscheiden. Über die zweifellos vorhandenen Unterschiede, vor allem die grösseren Abweichungen bei der *m*-Verbindung, lässt sich allein auf Grund thermochemischer Messungen nichts aussagen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Guggenheim'sche Theorie zumindest im Sinne eines vereinfachenden Modelles das Verhalten der Mischungen zu beschreiben gestattet.

Literatur

- ¹ K. Schwabe. *Z. Elektrochem.*, **60**, 151 (1956)
- ² F. Klages und K. Möhler. *Ber. deut. chem. Ges.*, **84**, 56 (1951)
- ³ E. A. Guggenheim. *Mixtures*, University Press, Oxford (1952)