

Das binäre System Äthylbenzol—Styrol

Dampf—Flüssigkeit-Gleichgewichte bei 30, 60, 90 und 120° C nach einer Mitführungsmethode und Mischungswärmen bei 20° C

Von WERNER JUNGHANS¹⁾ und ULRICH VON WEBER

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Nach einer Mitführungsmethode mit Wasserstoff als Trägergas werden die Flüssigkeits-Dampfgleichgewichte von Äthylbenzol—Styrol-Mischungen bei 30, 60, 90 und 120° C gemessen und die Mischungswärmen bei 20° C. Das System Äthylbenzol—Styrol erweist sich in erster Näherung als ein ideales, in zweiter Näherung als ein reguläres ohne Exzessentropie, das durch den Ansatz

$$\alpha = p_1^0/p_2^0 \exp. A(1-x)^2/R \cdot T \text{ mit } A = 11,5 \text{ cal/Mol}$$

beschrieben werden kann.

Das Mischungsverhalten von Äthylbenzol und Styrol beansprucht praktisches Interesse, weil das Styrol großtechnisch aus der als „Ofenoel“ anfallenden Mischung durch Gegenstromdestillation unter verminderten Drucken abgetrennt wird. Uns schien es wenig aussichtsreich, die Dampf—Flüssigkeit-Gleichgewichte in einer der bekannten Kreislaufapparaturen zu messen, weil mindestens oberhalb 80° C die Polymerisationsreaktion des Styrols nicht genug Zeit läßt, um die asymptotisch angenäherten Endzustände abzuwarten. Wir haben die vorliegende Aufgabe benutzt, um die Methode der Mitführung der gesättigten Dämpfe im inerten Gasstrom zu prüfen, wobei die Zeit verkürzt und die Polymerisation durch Zugabe von etwas Inhibitor gehemmt werden kann.

Seit REGNAULT²⁾ ist die Mitführungsmethode verschiedentlich und mit wechselndem Erfolg angewandt worden³⁻¹⁴⁾, z. B. von BREDIG

¹⁾ W. JUNGHANS, Diplomarbeit Leipzig 1952.

²⁾ H. V. REGNAULT, Ann. Chem. Phys. (3) **15**, 129 (1945).

³⁾ I. WALKER, Z. physik. Chem. **2**, 602 (1888).

⁴⁾ W. WILL und G. BREDIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1084 (1889).

⁵⁾ W. R. ORNDORF und H. G. CARREL, J. physik. Chem. **1**, 753 (1897).

⁶⁻¹⁴⁾ Siehe S. 266.

und SHIRADO¹⁵⁾ an dem System Blausäure—Wasser, von FREDENHAGEN¹⁶⁾ an den Systemen Blausäure, Essigsäure und Flußsäure mit Wasser, von DOBSON¹⁷⁾ am System Äthylalkohol—Wasser und von ABLEWHITE, BOWDEN und COOKE¹⁸⁾ neuerdings vorgeschlagen. Doch ist es verwunderlich, daß diese Beispiele gegenüber der großen Zahl Untersuchungen an Mischungssystemen in den letzten Jahrzehnten vereinzelt geblieben sind. Die Mitführungsmethode hat den großen Vorteil, daß sie isobar verläuft, wobei die wechselnden Teildampfdrucke p_1 und p_2 durch den Teildruck des inerten Gases p_3 zum vorgelegten äußeren Druck ergänzt werden, und zugleich isotherm im Thermostaten.

Die Verdampfung entzieht Wärme aus der Flüssigkeit und man müßte sehr langsam verdampfen, um in ihr die Thermostatentemperatur genau aufrechtzuerhalten; wir haben vorgezogen, rasch zu verdampfen und eine Erniedrigung der Temperatur der flüssigen Mischung um schätzungsweise $0,8^\circ$ bei 120°C und $0,3^\circ$ bei 90°C in Kauf genommen, weil dabei die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf sich nur wenig verschieben und nur wenig gestört werden.

Als inertes Gas wählten wir Wasserstoff. Aus den von JUST¹⁹⁾ und von HORIUTI²⁰⁾ angegebenen Löslichkeitskoeffizienten in Aromaten ergibt sich der Molenbruch des gelösten Wasserstoffes bei einer Atmosphäre gesättigt zu $x_{\text{H}_2} \simeq 0,0004$, vernachlässigbar klein. Die rasche Eigendiffusion und Wärmeleitung und der Umstand, daß die Diffusion der mitgeführten schweren Dampfmoleküle fast ebenso groß ist, als wenn sie allein unter dem Druck $p_1 + p_2$ strömten, sind der Einstellung der Gleichgewichte und dem Ausfrieren der Dämpfe günstiger als bei allen anderen Gasen.

⁶⁾ A. WINKELMANN, Wied. Ann. **39**, 1 (1890).

⁷⁾ R. A. LEHFELDT, Philos. Mag. (5) **40**, 397 (1895) u. (5) **46**, 42 (1898).

⁸⁾ C. E. LINEBARGER, J. Amer. chem. Soc. **17**, 615, 690 (1895).

⁹⁾ F. DOLEZALEK, Z. physik. Chem. **26**, 321 (1898).

¹⁰⁾ R. GAHL, Z. physik. Chem. **33**, 178 (1900).

¹¹⁾ D. KONOWALOW, Drud. Ann. **10**, 360 (1903).

¹²⁾ A. T. LINCOLN u. P. KLEIN, J. physik. Chem. **11**, 318 (1907).

¹³⁾ F. C. KRAUSKOPF, Trans. Faraday Soc. **14**, 489 (1910).

¹⁴⁾ I. H. DERBY, F. DANIELS u. F. C. GUTSCHE, J. Amer. chem. Soc. **36**, 793 (1914).

¹⁵⁾ G. BREDIG u. M. SHIRADO, Z. Elektrochem. **54**, 209 (1927).

¹⁶⁾ K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) **162**, 467, 449 (1932).

¹⁷⁾ J. DOBSON u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **27**, 2866 (1925).

¹⁸⁾ S. A. I. ABLEWHITE, C. H. BOWDEN, E. V. COOKE, Chem. Industrie **1952**, 1146.

¹⁹⁾ G. JUST, Z. physik. Chem. **37**, 342 (1901).

²⁰⁾ I. HORIUTI, Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Research Tokyo University **17**, Nr. 311, 125 (1931).

Abb. 1 zeigt den Hauptteil der Mitführungsapparatur ohne die Kühlfallen. In einem wärmeisolierten Thermostatenmantel ist das 28 mm weite und 200 mm hohe Sättigungsgefäß eingeschmolzen und wird zu etwa $\frac{2}{5}$ mit der Mischung gefüllt. Wasserstoff, der eine Gasuhr, ein Verbrennungsrohr und eine mit Aktivkohle gefüllte und mit Trockeneis gekühlte Falle passiert hat, wird in einem Wendelrohr auf die Temperatur des Thermostaten gebracht und tritt sodann durch die schräg nach unten gestellte SCHOOTSche Fritte G 2 in kleinen Bläschen in die flüssige Mischung ein. Der mit den Partialdrucken des Äthylbenzols und Styrols gesättigte Gasstrom wird am oberen Ende des Sättigungsgefäßes schräg nach unten umgelenkt und einer Kühlfalle zugeführt, in der die Dämpfe bei -78°C ausfrieren. Eine anschließende dritte Kühlfalle ist wieder mit Aktivkohle gefüllt und dient der Kontrolle; sie zeigte nach keinem der Versuche eine Gewichtszunahme. Die Thermostatenflüssigkeit strömt von oben nach unten und bewirkt eine kleines Temperaturgefälle in der Strömungsrichtung, das durch zwei gleiche Thermometer am oberen und am unteren Ende des Gleichgewichtsgefäßes kontrolliert und nicht größer als $\frac{1}{10}^{\circ}$ gehalten wird.

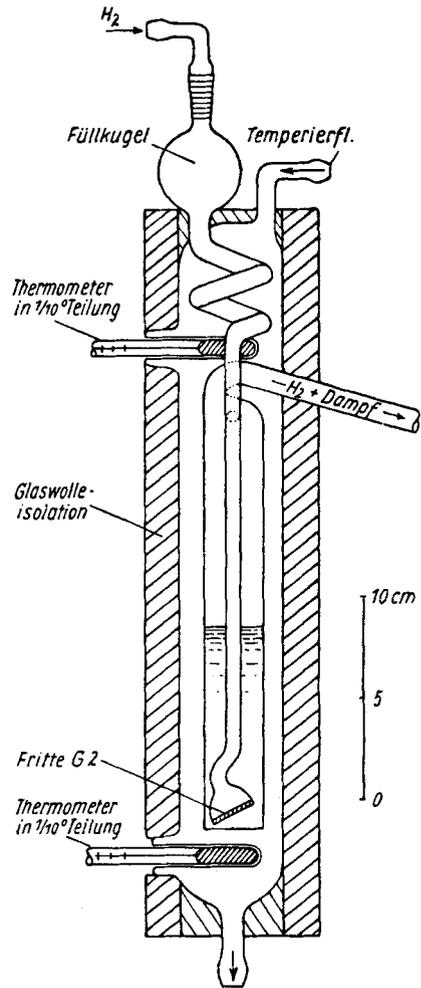


Abb. 1. Gleichgewichtsapparat

In Vorversuchen wurde in einem Gefäß mit verschieblicher Fritte erprobt, wie groß ihre Eintauchtiefe sein muß, damit der durchperlende Wasserstoff sich mit Dampf sättigt. Die Konzentration im Dampf wurde bei etwas höherer Temperatur im Interferometer bestimmt. Abb. 2 veranschaulicht die Ergebnisse mit Benzol bei $200\text{ cm}^3/\text{min}$ Strömungsvolumen mit der Fritte G 2. Sobald ihre Unterseite eingetaucht war, wurde die volle Sättigung mit 330 Skalenteilen Verschiebung gegenüber

reinem Wasserstoff an der Meßtrommel des Interferometers erreicht. Der Befund dürfte für Stoffe wie Äthylbenzol und unpolymersiertes Styrol, die einen normalen Verdampfungskoeffizienten erwarten lassen, gleichermaßen Gültigkeit beanspruchen.

Eine zweite Art von Vorversuchen in der Mitführungsapparatur selbst galt den versprühten Flüssigkeitsteilchen. Äthylbenzol als Blasenflüssigkeit wurde mit Sudanrot gefärbt und an die höchste Stelle der Biegung des Dampfableitungsrohres wurde ein Wattebausch gebracht,

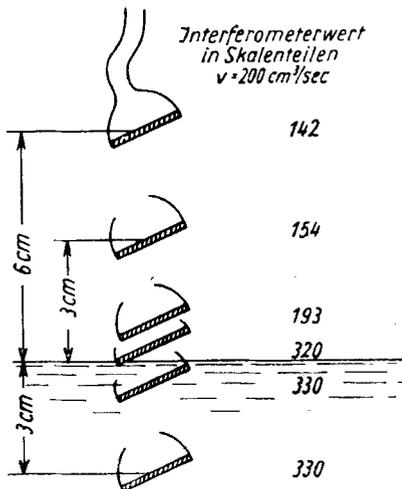


Abb. 2. Einfluß der Eintauchtiefe auf die Mitführung

so daß die Höchstzahl der flüssigen Partikel, die ansonst überführt worden wären, sich in ihm fangen mußten. Nach einstündigem Durchperlen des Wasserstoffs wurde der Wattebausch in Äthylbenzol getaucht und das Volumen der mitgerissenen Partikeln durch Vergleich mit der Blasenflüssigkeit kolorimetrisch bestimmt. Beim Strömungsvolumen $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, das später einheitlich bei allen Versuchen eingehalten wurde, ergab sich das mitgerissene Flüssigkeitsvolumen noch genügend klein mit $0,0007 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$. Auch bei den längsten, drei Stunden beanspruchenden Versuchen konnte die mitgeführte Flüssigkeits-

menge 2 mg nicht übersteigen und vernachlässigt werden. Bei Äthylalkohol und bei 30proz. Schwefelsäure fanden wir unter gleichen Bedingungen beträchtliche größere Mitführung von Flüssigkeit, so daß diese Frage abhängig von den individuellen Stoffen und ihrer Oberflächenspannungen Aufmerksamkeit erfordert.

Äthylbenzol und Styrol, beide vom Buna-Werk Schkopau bezogen, wurden in einer 2-m-Füllkörperkolonne rektifiziert — Styrol abgedunkelt und im Wasserstrahlvakuum — und jeweils eine Hauptfraktion gewonnen, deren Anfang und Ende im Siedepunkt auf $0,01^\circ$ und in der Brechzahl auf $1 \cdot 10^{-4}$ übereinstimmten. Die Styrolproben wurden jeweils noch kurz vor dem Einwiegen im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur in eine tiefgekühlte Vorlage abdestilliert.

Zu Beginn eines Versuches ist die Zusammensetzung x_A der Blasenflüssigkeit durch die Einwaagen genau bekannt. Am Ende wird das Kondensat in der Kühlfalle gewogen, homogenisiert und seine Zusammen-

Tabelle 1
Physikalische Eigenschaften von Äthylbenzol und Styrol

| | Sp ₇₆₀ | n _D ²⁰ | 20 |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Äthylbenzol | 136,20 | 1,4958 | 0,8670 |
| (Literaturwert) | 136,15—136,25 ²¹⁾ | 1,4958/9 ²¹⁾ | 0,8671/2 ²¹⁾ |
| Styrol | 145,60 | 1,5468 | 0,9072 |
| (Literaturwert) | 145,2 ²²⁾ | 1,5461/5 ²³⁾ | 0,9074 |

setzung \bar{y} mit einem geschätzten mittleren Fehler von 0,003 mit dem ABBE-Refraktometer bestimmt. Der Molenbruch in der Blasenflüssigkeit ändert sich während der mitführenden Destillation; die Zusammensetzung x_E am Ende kann mit dem Refraktometer bestimmt, aber genauer durch die Bilanzierung der Einwaagen und des Kondensats berechnet werden, weil ein Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung des Kondensats zufolge seiner geringen Menge nur wenig zurückwirkt. Die Analyse mit dem Refraktometer würde erlauben, so wenig Dampf zu kondensieren, daß die Blasenflüssigkeit ihre Zusammensetzung praktisch nicht ändert; doch besteht dann die Gefahr, daß die durch partielle Kondensation verschiedenen zusammengesetzten Tröpfchen sich nicht genügend homogen vereinigen lassen und deshalb wurde stets mehr als 1 g Kondensat gewonnen. Für die Änderung der Zusammensetzung des Blaseninhalts gilt dann die integrierte Gleichung:

$$\lg B_E/B_A = \int_{x_A}^{x_E} \frac{dx}{y-x},$$

wobei B_A und B_E die Molzahlen der Blasenflüssigkeit zu Anfang und Ende, x der laufende Molenbruch in der Blasenflüssigkeit und y der molare Anteil des einen verdampften Stoffes, bezogen auf die Summe der beiden verdampften Stoffe ist. Das Experiment liefert B_A , B_E , x_A und x_E , doch läßt sich daraus die Funktion $y-x$ allgemein noch nicht bestimmen. Beschränkt man jedoch das Abdestillieren auf weniger als $1/5$ der Molzahl des anfänglichen Blaseninhalts, so zeigt die Rechnung mit den bei Nichtelektrolyten vorkommenden Schranken für die Veränderlichkeit von $y-x$, daß die Näherung völlig ausreichend ist, das

²¹⁾ J. TIMMERMANS, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, New York 1950.

²²⁾ N. A. LANGE, *Handbook of Chemistry*, Ohio 1952; W. PETNODE u. W. J. SCHIEBER, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3449 (1939).

²³⁾ R. H. BOUNDY u. R. F. BOYER, *Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives*, New York 1952.

Kondensat auf den Mittelwert der Zusammensetzung des Blaseninhalts $\bar{x} = (x_A + x_B)/2$ zu beziehen.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Mitführungsversuche. In den Spalten ist aufgeführt:

1. °C die Thermostatentemperatur,
2. m_1 Einwaage an Äthylbenzol in g
3. m_2 Einwaage an Styrol in g,
4. x_A Molenbruch Äthylbenzol der Blasenflüssigkeit am Anfang,
5. m_y Menge Destillat in g,
6. y Molenbruch Äthylbenzol im Kondensat,
7. \bar{x} mittlerer Molenbruch der Blasenflüssigkeit,
8. α relative Flüchtigkeit = $\frac{\bar{y}(1-\bar{x})}{\bar{x}(1-\bar{y})}$,
9. $\lg f_1/f_2 = \lg \alpha - \lg p_1^0/p_2^0$.

Tabelle 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|----------|---------------|
| °C | m_1 (g) | m_2 (g) | x_A | m_y (g) | \bar{y} | \bar{x} | α | $\lg f_1/f_2$ |
| 30 | 19,75 | 22,39 | 0,464 | 1,80 | 0,569 | 0,463 | 1,55 | 0,014 |
| | 11,57 | 32,80 | 0,257 | 1,52 | 0,352 | 0,256 | 1,59 | 0,027 |
| | 33,23 | 9,16 | 0,780 | 1,49 | 0,847 | 0,781 | 1,58 | 0,025 |
| 60 | 21,76 | 20,83 | 0,506 | 2,21 | 0,600 | 0,504 | 1,49 | 0,011 |
| | 31,63 | 10,00 | 0,756 | 2,50 | 0,818 | 0,754 | 1,49 | 0,009 |
| | 19,85 | 23,22 | 0,455 | 2,39 | 0,547 | 0,454 | 1,48 | 0,004 |
| 90 | 10,72 | 32,70 | 0,243 | 1,45 | 0,319 | 0,242 | 1,50 | 0,009 |
| | 11,04 | 32,60 | 0,249 | 1,41 | 0,318 | 0,248 | 1,41 | 0,011 |
| | 20,80 | 21,78 | 0,485 | 2,98 | 0,558 | 0,482 | 1,36 | -0,004 |
| 120 | 31,85 | 10,21 | 0,753 | 5,21 | 0,804 | 0,749 | 1,37 | -0,001 |
| | 11,68 | 31,35 | 0,267 | 1,83 | 0,324 | 0,266 | 1,32 | 0,004 |
| | 22,51 | 20,20 | 0,523 | 2,10 | 0,589 | 0,521 | 1,32 | 0,002 |
| | 32,17 | 10,00 | 0,760 | 1,52 | 0,801 | 0,759 | 1,29 | -0,001 |

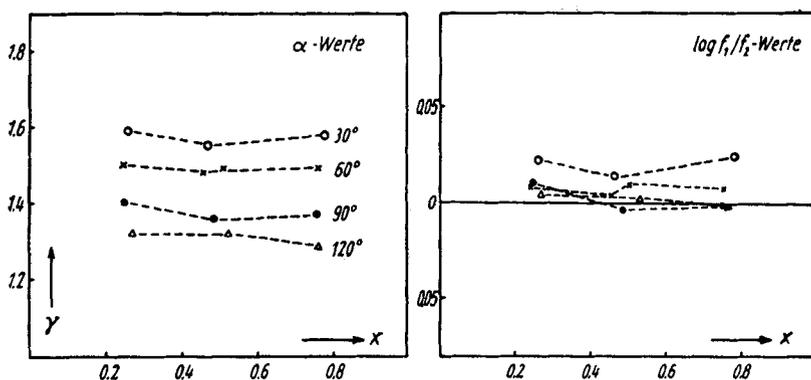
Der Gang der relativen Flüchtigkeit α aus Spalte 8 bei den 4 Meßtemperaturen ist ein Abb. 3 dargestellt. Man erkennt, daß Äthylbenzol-Styrol eine nahezu ideale Mischung ist; ein geringes Absinken der α -Beträge mit steigendem Gehalt an Styrol ist erkennbar. Die Konsistenz der isothermen Meßpunkte spricht für eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,01$ Einheiten in α bei unserer Mitführungsmethode; besser konnte die Reproduzierbarkeit nicht erwartet werden, denn die Fehlerfortpflanzung des Molenbruchs $\bar{y} \pm 0,003$ liefert bereits die Streuung.

In Abb. 4 sind die Logarithmen der Quotienten des Aktivitätskoeffizienten aus Spalte 9 gegen \bar{x} aufgetragen. Zur Berechnung wurden die Sättigungsdampfdrucke p_1^0 und p_2^0 der reinen Stoffe Äthylbenzol und

Styrol benutzt, die der eine von uns zusammen mit H. MARTIN²⁴⁾ gemessen hat. Zuzufolge einer thermodynamischen Beziehung für isotherme Messungen muß gelten:

$$\int_{x=0}^{x=1} \frac{\lg f_1}{\lg f_2} dx = 0.$$

Die Meßpunkte bei 120° und 90° genügen exakt dem Kriterium. Für die Funktion $\lg f_1/f_2$ kommt nur eine flach geneigte Gerade in Betracht, die die Null-Linie bei $x = 0,5$ schneidet. Die Meßpunkte für

Abb. 3. Relative Flüchtigkeiten α Abb. 4. $\log f_1/f_2$ -Werte

60° C liegen im ganzen etwas oberhalb der Null-Linie, die Abweichungen sind an der Grenze der Meßgenauigkeit. Die Punkte der niedrigsten Mitführungstemperatur 30° C liegen über die Fehlerstreuung hinaus etwas zu hoch. Berücksichtigt man die möglichen Meßfehler in p_1^0 und p_2^0 , die bei den geringen Absolutwerten beträchtlicher sein können als bei höheren Temperaturen, so bleibt man auch hier noch im Bereich der Fehlerstreuung; wahrscheinlicher ist, daß zu kleinen Partialdampfdrücken und langen Versuchszeiten hin die Mitführung in unserer Anordnung noch zu systematischen Abweichungen durch partielle Kondensation geführt hat.

Die Mischungsenthalpien wurden im versilberten Kupferkalorimeter von 200 cm³ Inhalt bei 20° C mit dem BECKMANN-Thermometer gemessen. Sie sind, wie Tabelle 3 und Abb. 5 erkennen lassen, positiv,

²⁴⁾ R. DREYER, W. MARTIN u. U. v. WEBER, J. prakt. Chem. 4. Reihe, 1, 324 (1955).

Tabelle 3
Mischungsenthalpien bei 20° C

| x | ΔT ° | H(cal) | H cal/mol | $A = \frac{H}{x(1-x)}$ |
|-------|--------------|--------|-----------|------------------------|
| 0,249 | -0,026 | 1,79 | 2,12 | 11,3 |
| 0,480 | -0,033 | 2,16 | 2,90 | 11,6 |
| 0,751 | -0,030 | 1,93 | 2,18 | 11,7 |

klein und innerhalb der Fehlerstreuung $\pm 0,1$ cal völlig symmetrisch in den Molenbrüchen x und $1-x$ und liefern den A-Wert 11,5 cal/mol des HERTZFELD-HEITLERSCHEN Ansatzes für reguläre Mischungen. Mit ihm ist die Neigung der α -Werte unserer Mitführungsversuche in Übereinstimmung.

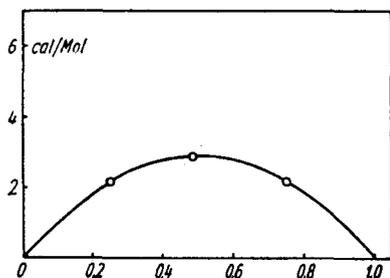


Abb. 5. Mischungswärmen gemessen bei 20° C

Nachdem unsere Messungen abgeschlossen waren, haben wir die Untersuchung von WHITE und VAN WINKLE²⁵⁾ des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts in der Umlaufapparatur von COLLBURN bei 100 Torr zwischen 74 und 82° C kennen gelernt. Sie finden in Übereinstimmung

mit uns nahezu ideales Verhalten, in zweiter Näherung aber Unsymmetrie der beiden Aktivitätskoeffizienten. Indessen ist die Siedekurve $T(x)$ nicht gut konsistent und die Genauigkeit, mit der das Gleichgewicht bei kleinen Molenbrüchen des einen und des anderen Partners ermittelt werden kann, dürfte nicht ausreichend sein, um die Unsymmetrie nachzuweisen. Gegen sie spricht entschieden der von uns gemessene symmetrische Verlauf der Mischungsenthalpien. Um ihn mit den Aktivitätskoeffizienten von WHITE und VAN WINKLE in Übereinstimmung zu bringen, müßte man dem System trotz des geringen Unterschieds in den Molvolumina der Partner $-V_1^0 = 128 \text{ cm}^3, V_2^0 = 115 \text{ cm}^3$ — eine von Null verschiedene und unsymmetrische Exzessentropie zuschreiben; das widerspricht aber den Erfahrungen, wenn schon die Mischungsenthalpie symmetrisch ist.

Nach unseren Messungen ist das System Äthylbenzol—Styrol in erster und für die Praxis der Rektifikation ausreichender Näherung ein

²⁵⁾ W. S. WHITE u. M. VAN WINKLE, Ind. Engng. Chem. **46**, 1284 (1954).

vollkommenes, in zweiter Näherung ein reguläres ohne Exzessentropie, das durch den Ansatz

$$\alpha = p_1^0/p_2^0 \exp. A (1-2x)^2/R \cdot T \text{ mit } A = 11,5 \text{ cal/mol}$$

beschrieben werden kann.

Leuna b. Merseburg, Thälmannplatz 6 und Rostock, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1955.