

Löslichkeitsverhältnisse in ternären Systemen der Oxybenzole. I

## Das System Phenol–Natronlauge–Wasser

VON H. J. LICHTENSTEIN, E. LEIBNITZ, W. LEWNA und J. MOTHES

Mit 13 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Löslichkeitsisothermen des Systems Phenol–Natronlauge–Wasser wurden zwischen 0° und 50° untersucht. Das System zeigt insgesamt sieben ternäre Bodenkörper. Die Dreisalzpunkte sind Umwandlungspunkte. Ein Eutektikum tritt nicht auf. Die Verhältnisse wurden u. a. als dreidimensionales Modell sowie als Projektionen auf die binären Konzentrationsebenen dargestellt. Aus diesen ist das Verhalten entsprechender Gemische beim Abkühlen bzw. Eindampfen zu entnehmen.

Die mit der Beseitigung bzw. Nutzung wachsender Mengen von Oxybenzolen aus den Abwässern der Braunkohlenindustrie auftretenden Probleme ließen es wünschenswert erscheinen, Löslichkeitsverhältnisse und Bodenkörperzusammensetzung einiger ternärer Systeme zu untersuchen, die in wäßriger Lösung Oxybenzole und Alkalien oder Erdalkalien enthalten.

Obwohl binäre Systeme der Oxybenzole mit Wasser vielfach, zuletzt von TERRES<sup>1)</sup> untersucht wurden, hat lediglich VAN MEURS<sup>2)</sup> ternäre Systeme des genannten Typus bearbeitet. Da er seine Versuche nur bei 25° C durchführte und die Ergebnisse, obwohl in der Literatur weitgehend zitiert, nicht gesichert erschienen, wurden für 2 Oxybenzole (Phenol und o-Kresol) die Löslichkeitsisothermen zwischen 0° und 50° bzw. 0° und 75° mit Natronlauge bzw. Calciumhydroxid als dritte Komponente bestimmt.

Das binäre Randsystem Phenol–Wasser ist von vielen Autoren untersucht worden (u. a. HILL und MALISOFF<sup>3)</sup>, RHODES und MARKLEY<sup>4)</sup>, JONES<sup>5)</sup>, TERRES<sup>1)</sup>).

1) E. TERRES, Brennstoffchemie **36**, 289 (1955).

2) VAN MEURS, Z. physik. Chem. **91**, 313 (1916).

3) A. E. HILL u. W. M. MALISOFF, J. Amer. chem. Soc. **48**, 918 (1926).

4) F. H. RHODES u. A. L. MARKLEY, J. physic. Chem. **25**, 527 (1921).

5) E. R. JONES, J. physic. Chem. **31**, 1316 (1927).

Auch das binäre System Natronlauge–Wasser ist zwischen 0° C und 50° C genauestens bekannt<sup>6)</sup>. Eine neuerliche Untersuchung der Randsysteme war somit nicht erforderlich.

### 1. Methodik

Zur Bestimmung des Verlaufs der Löslichkeitsisothermen wurden Gemische der Komponenten in einem geschlossenen 100-ml-Glaskolben im Thermostaten bis zur Einstellung des Gleichgewichts gerührt, wozu je nach der Versuchstemperatur zwischen 10 und 100 Stunden erforderlich waren.

### 2. Materialien

Phenol (DAB 6) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß durch eine 50 cm lange Füllkörperkolonne destilliert und die Mittelfraktion (181–182°) verwendet.

NaOH (p. A.) wurde, außer bei sehr wenig Wasser enthaltenden Ansätzen, in Form einer gesättigten Lösung angewandt.

Bei allen Versuchen wurde frisch destilliertes Wasser mit Leitfähigkeitswerten unter  $10^{-5}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> und Methanol mit 0,02–0,03% Wassergehalt benutzt.

### 3. Versuchsdurchführung

Die erforderlichen Ansätze wurden durch Einwaage der Komponenten hergestellt und bei 3–5° oberhalb der jeweiligen Versuchstemperatur längere Zeit gerührt. Nach Absaugen des Rückstandes durch eine entsprechend temperierte doppelwandige Glasfritte wurde die klare Lösung nochmals leicht erwärmt, um etwa vorhandene Kristallisationskeime metastabiler Bodenkörper sicher zu lösen und danach im Rührgefäß auf die erforderliche Temperatur gebracht. Die somit nur wenig übersättigten Lösungen mußten mitunter mit dem erforderlichen Bodenkörper geimpft werden, ehe sich Kristalle abschieden. Auf diese Weise konnte die unerwünschte Bildung metastabiler Bodenkörper verhindert, andererseits durch entsprechendes Impfen auch ein vorhandenes metastabiles Gebiet untersucht werden.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde das Rührgefäß aus dem Thermostaten genommen und ein Teil seines Inhalts schnell durch eine gegen Luftfeuchtigkeit geschützte, mittels eines Wassermantels aus dem Thermostaten temperierte Glasfritte gesaugt. Von dem klaren Filtrat (gesättigte Lösung) und dem auf der Fritte verbliebenen, mit mehr oder weniger Mutterlauge behafteten feuchten Bodenkörper (Rest) wurden genaue Einwaagen von etwa 1 g in 50-ml-Meßkolben gemacht, letztere mit wasserfreiem Methanol aufgefüllt, das Ganze nochmal gewogen und Teile dieser Lösung nach Bestimmung ihrer Dichte zu den einzelnen Analysen verwendet. Jeder Wert wurde doppelt bestimmt.

<sup>6)</sup> H. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Göttingen 1949, S. 916.

## 4. Analytik

Im allgemeinen wurde die im Überschuß vorhandene Komponente als Differenz zu 100, also indirekt, die beiden anderen Komponenten direkt bestimmt. Kontrollversuche in über 50 Fällen, bei denen alle drei Komponenten direkt bestimmt wurden, zeigten einen mittleren Gesamtfehler von weniger als  $\pm 1\%$ , so daß die Errechnung der Hauptkomponente aus den gefundenen Werten der beiden anderen Komponenten als zuverlässig angesehen werden kann.

### 4.1 Bestimmung der Natriumkomponente

Durch Titration mit 0,1 n Salzsäure (Methylrotindikator) wurde die Gesamtkonzentration der Natriumkomponente erhalten. Der mittlere Fehler betrug  $\pm 0,3\%$ . Bei geringen Na-Konzentrationen wurde der Endpunkt konduktometrisch mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,2\%$  bestimmt.

### 4.2 Bestimmung des Wassers

Diese erfolgte nach KARL-FISCHER (s. z. B. EBERIUS<sup>7)</sup>) unter Verwendung der Dead-Stop Endpunktanzeige bei sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Der mittlere Fehler bei diesen Bestimmungen betrug  $\pm 0,35\%$ .

### 4.3 Bestimmung des Phenols

Die Phenolbestimmung erfolgte nach dem Prinzip der KOPPESCHAAR-Methode<sup>8)</sup> mit 0,1 n Bromat-Bromid und elektrometrischer (Dead-Stop) Endpunktanzeige. Das Ergebnis der Bestimmung wird wesentlich von dem angewandten Bromüberschuß, von der Bromierungsdauer und von der Azidität des Titrationsgemisches beeinflusst.

Diese Faktoren haben u. a. RUDERMAN<sup>9)</sup> sowie v. ERICHSEN und RUDOLPHI<sup>10)</sup> untersucht, um die optimalen Bromierungsbedingungen festzustellen. Eigene Versuche, die auch den Einfluß des Methanols berücksichtigen, führten zu zuverlässigen und gut reproduzierbaren Werten mit 20–25% Bromüberschuß bei 75 Sekunden Bromierungszeit in 0,6–0,8 n Salzsäure.

## 5. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Mol-% der reinen Komponenten berechnet und im rechtwinkligen gleichschenkligen Dreieck dargestellt.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde graphisch nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS<sup>11)</sup> ermittelt.

Abb. 1 zeigt als Beispiel die bei 25° C experimentell gefundenen Einzelwerte. Zwischen 25 und 50 Mol-% Phenol wurde die Sättigungs-

<sup>7)</sup> E. EBERIUS, Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung, Verlag Chemie, Weinheim 1954.

<sup>8)</sup> W. F. KOPPESCHAAR, Z. analyt. Ch. **15**, 233 (1876).

<sup>9)</sup> J. W. RUDERMAN, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **18**, 753 (1946).

<sup>10)</sup> L. v. ERICHSEN u. N. RUDOLPHI, Erdöl und Kohle **8**, 16 (1955).

<sup>11)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. physik. Chem. **11**, 75 (1893).

kurve der Bodenkörper  $B_2$  und  $B_4$  in das metastabile Gebiet (gestrichelte Linien) verfolgt.

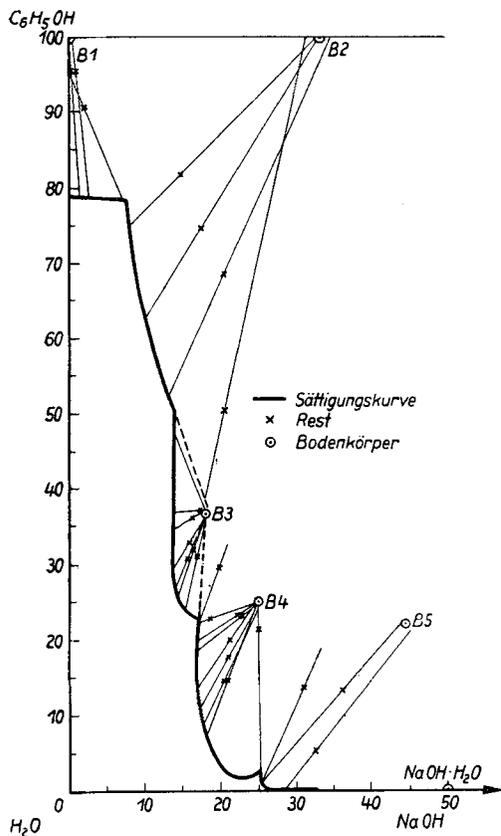


Abb. 1. 25° Isotherme (Experimentelle Einzelwerte)

Tabelle 1  
0,5° Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol.-%			Bodenkörper
$C_6H_5OH$	NaOH	$H_2O$	
0,06	22,80	77,14	$B_4$
1,38	15,71	82,91	$B_4$
1,87	14,67	83,46	$B_4$
3,82	12,24	83,94	$B_4$
9,27	10,53	80,20	$B_4$
9,97	9,71	80,32	$B_6$
6,00	8,30	85,70	$B_6$
3,21	4,59	92,20	$B_6$
5,23	2,36	92,41	$B_6$
11,44	2,76	85,80	$B_6$
14,14	3,06	82,80	$B_6$
18,57	3,37	78,06	$B_6$
19,45	3,32	77,23	$B_7$
25,19	3,64	71,17	$B_7$
31,60	3,71	64,69	$B_7$
38,00	3,43	58,57	$B_7$
42,53	3,74	53,73	$B_7$
43,44	2,32	54,24	$B_1$
35,37	1,63	63,00	$B_1$
4,51	0,72	94,77	$B_1$
3,22	0,55	96,23	$B_1$

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Phenolararme Phase			Phenolreiche Phase		
$C_6H_5OH$	NaOH	$H_2O$	$C_6H_5OH$	NaOH	$H_2O$
2,10	0,22	97,68	25,00	0,45	74,55
3,76	0,37	95,87	19,20	0,60	80,20
5,15	0,70	94,15			

Abb. 2–6 sowie Tab. 1–5 stellen Sättigungskurven und Bodenkörper bei 0,5°, 15°, 25°, 35° und 50° dar.

In Abb. 7 (Tab. 5) ist das Existenzgebiet der Bodenkörper  $B_3$  und  $B_6$  im gesamten untersuchten Temperaturintervall gesondert dargestellt.

Abb. 8 und 8a zeigen die Phasenverhältnisse des Systems als dreidimensionales Gipsmodell.

Tabelle 2  
15° Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%			Bodenkörper
$C_6H_5OH$	NaOH	$H_2O$	
0,001	30,60	69,40	$B_5$
0,07	28,00	71,93	$B_5$
0,12	26,81	73,07	$B_5$
0,82	25,40	73,78	$B_5$
0,43	21,79	77,78	$B_4$
2,83	18,68	78,49	$B_4$
5,07	17,69	77,24	$B_4$
7,06	16,50	76,44	$B_4$
12,11	14,31	73,58	$B_4$
14,00	13,90	72,10	$B_4$
15,09	11,83	73,08	$B_6$
12,80	11,00	76,20	$B_6$
8,78	8,01	83,21	$B_6$
7,96	6,56	85,48	$B_6$
8,90	3,91	87,19	$B_6$
17,19	5,52	77,29	$B_6$
22,53	5,38	72,09	$B_6$
31,45	6,29	62,26	$B_6$
34,20	6,88	58,92	$B_7$
44,78	7,72	47,50	$B_7$
42,55	16,00	41,45	$B_2^*)$
50,84	12,82	36,34	$B_2^*)$
56,46	11,59	31,95	$B_2^*)$
64,19	9,79	26,02	$B_2$
70,10	8,20	21,70	$B_2/B_1$
70,19	8,61	21,20	$B_1$
66,17	6,75	27,08	$B_1$
67,11	3,30	29,59	$B_1$
67,93	2,64	29,43	$B_1$

\*) = metastabil

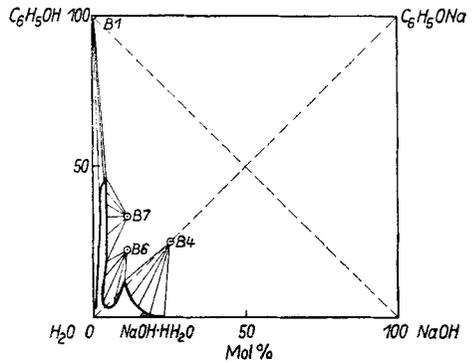


Abb. 2. 0,5° Isotherme

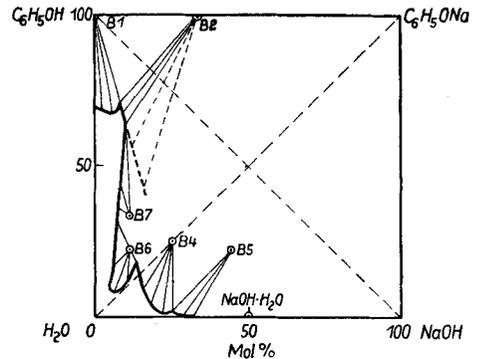


Abb. 3. 15° Isotherme

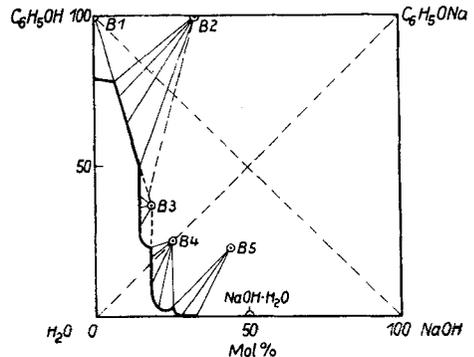


Abb. 4. 25° Isotherme

## 6. Diskussion

Im untersuchten Temperaturbereich besitzt das System 7 phenolhaltige Bodenkörper ( $B_1$ — $B_7$ ), deren Zusammensetzung, Schmelzpunkte und Löslichkeiten aus den nachstehenden Tab. 6 und 7 ersichtlich sind. Von diesen hat VAN MEURS<sup>2)</sup> lediglich  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_4$  gefunden.

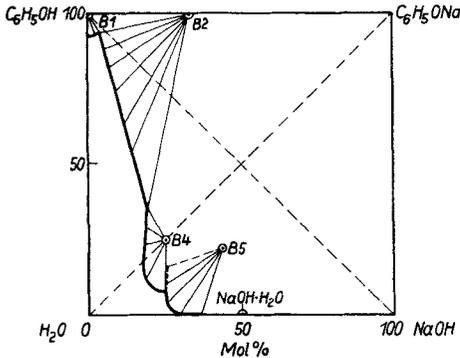


Abb. 5. 35° Isotherme

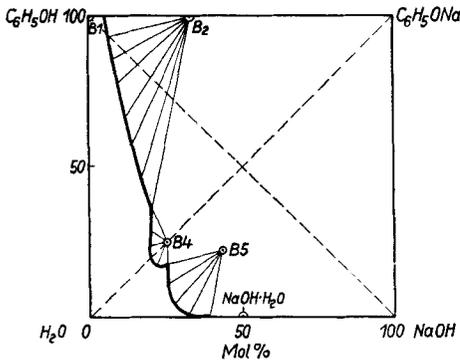


Abb. 6. 50° Isotherme

Tabelle 3. 25° Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%			Boden- körper
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	NaOH	H <sub>2</sub> O	
0,06	28,40	71,54	B <sub>5</sub>
0,76	25,20	74,04	B <sub>5</sub>
0,96	25,48	73,56	B <sub>5</sub> /B <sub>4</sub>
0,82	25,20	73,98	B <sub>4</sub>
6,92	18,25	74,83	B <sub>4</sub>
13,42	16,52	70,06	B <sub>4</sub>
19,92	16,88	63,20	B <sub>4</sub>
22,09	16,89	61,02	B <sub>4</sub>
22,63	16,97	60,40	B <sub>4</sub> /B <sub>3</sub>
30,04	17,65	62,31	B <sub>4</sub> *)
24,22	15,45	60,33	B <sub>3</sub>
26,15	13,93	59,92	B <sub>3</sub>
29,62	13,70	56,68	B <sub>3</sub>
36,67	13,97	49,36	B <sub>3</sub>
47,64	14,19	38,17	B <sub>3</sub>
38,20	17,82	43,98	B <sub>2</sub> *)
51,60	13,88	34,52	B <sub>2</sub>
62,82	10,14	27,04	B <sub>2</sub>
74,75	8,31	16,94	B <sub>2</sub>
78,51	6,69	14,80	B <sub>1</sub>
79,23	2,45	18,32	B <sub>1</sub>
78,70	1,02	20,28	B <sub>1</sub>

\*) = metastabil

Abb. 9 gibt die Verhältnisse bei 0,5° und geringen Natronlaugekonzentrationen in vergrößertem Maßstab wieder. Die Binodalkurve B'—K—B'' umfaßt das Gebiet der Mischungslücke, das sich bei 0,5° bis an die Sättigungskurve des Phenols heranschiebt. Obwohl bei Temperaturen unterhalb 1,8° Phenolhydrat als stabiler bzw. Phenol als metastabiler Bodenkörper auftreten sollte (JONES<sub>5</sub>), wurde immer nur das (doppelt) metastabile System der Mischungslücke erhalten, dessen kritischer Lösungspunkt K bei 8 Mol-% Phenol, 0,8 Mol-% Natronlauge liegt.

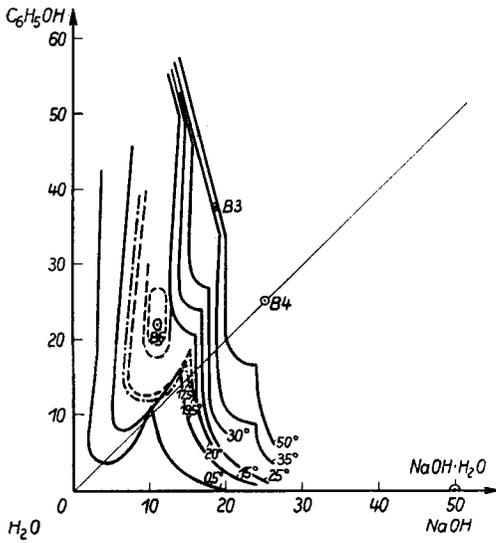
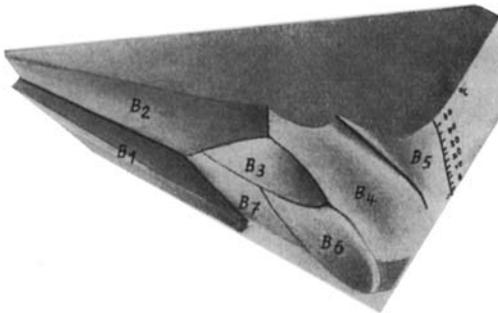
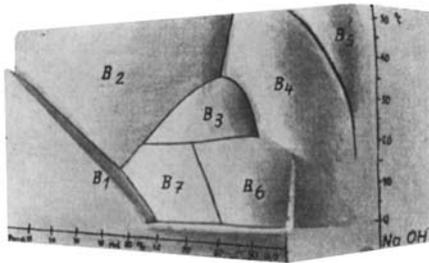


Abb. 7. Polythermes Existenzgebiet von B 3 und B 6



a)



b)

Abb. 8. Räumliche Darstellung des Systems Phenol-Natronlauge-Wasser zwischen 0,5° und 50° C

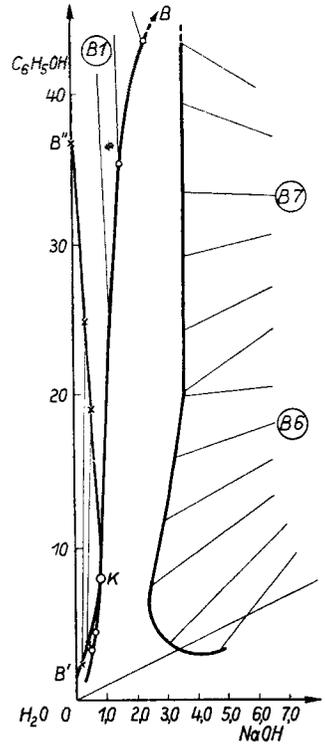


Abb. 9. 0,5° Isotherme (Ausschnitt)

Tabelle 4  
35° Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol %			Boden- körper
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	NaOH	H <sub>2</sub> O	
0,04	34,54	65,42	B <sub>5</sub>
0,09	30,42	69,49	B <sub>5</sub>
3,35	25,76	70,89	B <sub>5</sub>
8,35	24,92	66,73	B <sub>5</sub> *)
15,08	25,44	59,48	B <sub>5</sub> *)
7,56	24,01	68,43	B <sub>4</sub>
9,04	20,85	70,11	B <sub>4</sub>
11,49	18,91	69,60	B <sub>4</sub>
13,67	18,58	67,75	B <sub>4</sub>
21,07	17,60	61,33	B <sub>4</sub>
23,00	17,72	59,28	B <sub>4</sub>
34,77	19,04	46,19	B <sub>4</sub>
35,57	18,38	46,05	B <sub>4</sub> /B <sub>2</sub>
37,40	17,78	44,82	B <sub>2</sub>
44,96	15,91	39,13	B <sub>2</sub>
57,02	13,33	29,65	B <sub>2</sub>
68,88	11,10	20,02	B <sub>2</sub>
76,21	9,11	14,68	B <sub>2</sub>
80,16	8,38	11,46	B <sub>2</sub>
94,34	3,68	1,98	B <sub>1</sub>
93,03	0,27	6,70	B <sub>1</sub>

\*) = metastabil

Tabelle 5

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%			Boden- körper
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	NaOH	H <sub>2</sub> O	
50° Isotherme			
6,31	26,00	67,69	B <sub>5</sub>
16,82	23,67	59,51	B <sub>4</sub>
19,70	20,10	60,20	B <sub>4</sub>
49,45	15,75	34,80	B <sub>2</sub>
78,10	9,68	12,22	B <sub>2</sub>
30° Isotherme			
26,78	17,16	56,06	B <sub>3</sub>
36,44	15,28	48,28	B <sub>3</sub>
20° Isotherme			
21,09	14,50	64,41	B <sub>3</sub>
27,38	12,77	59,85	B <sub>3</sub>
30,00	12,81	57,19	B <sub>6</sub>
49,40	14,50	36,10	B <sub>3</sub>
19,5° Isotherme			
16,08	15,20	68,72	B <sub>6</sub>
15,28	7,19	77,53	B <sub>6</sub>
22,56	7,70	69,74	B <sub>6</sub>
34,20	9,01	56,79	B <sub>6</sub>
17,5° Isotherme			
18,62	15,42	65,96	B <sub>6</sub>
13,66	6,51	79,83	B <sub>6</sub>
26,06	7,50	66,44	B <sub>6</sub>

Tabelle 6  
Bodenkörper zwischen 0 und 50° C

Boden- körper	Zusammensetzung C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH:NaOH:H <sub>2</sub> O	Schmelz- punkt °C
B <sub>1</sub>	1 : 0 : 0	40,8
B <sub>2</sub>	3 : 1 : -1	> 100
B <sub>3</sub>	2 : 1 : 2,5	34,7 ± 0,5
B <sub>4</sub>	1 : 1 : 2	52 ± 1
B <sub>5</sub>	1 : 2 : 1,5	> 100
B <sub>6</sub>	2 : 1 : 7	21 ± 1
B <sub>7</sub>	2 : 1 : 6	19*)

\*) = metastabiler Schmelzpunkt

Tabelle 7  
 Löslichkeiten der Bodenkörper zwischen 0 und 50° C

Bodenkörper	Löslichkeit in Mol/100 Mol H <sub>2</sub> O						
	0,5°	15°	20°	25°	30°	35°	50°
B <sub>1</sub>	1,5	—	198	435	—	1567	—
B <sub>2</sub>	—	i	i	i	—	82,4	93,3
B <sub>3</sub>	—	—	240	303	540	—	—
B <sub>4</sub>	60,9	119	—	194	—	247	400
B <sub>5</sub>	—	i	i	i	i	i	123
B <sub>6</sub>	33,3	99,5	254	—	—	—	—
B <sub>7</sub>	i	i	—	—	—	—	—

i = inkongruent löslich

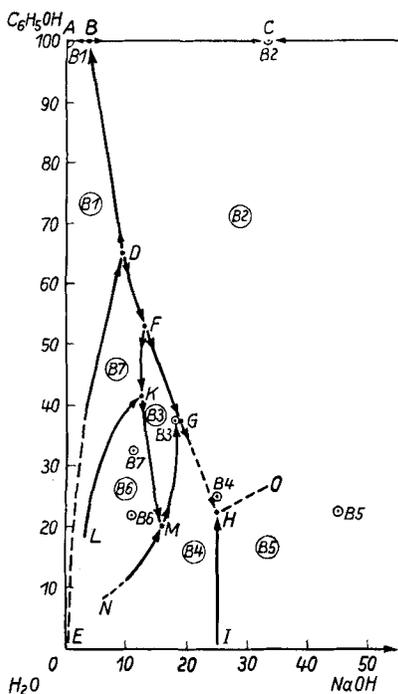


Abb. 10. Polytherme Projektion

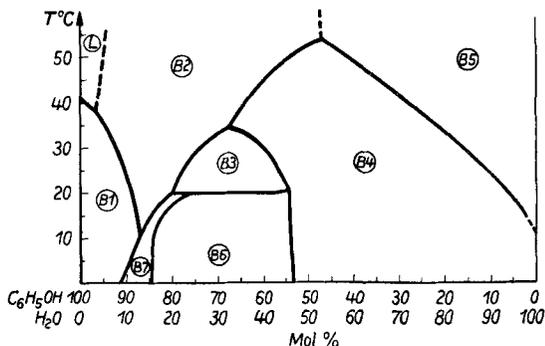


Abb. 11. Projektion auf C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH—NaOH-Ebene

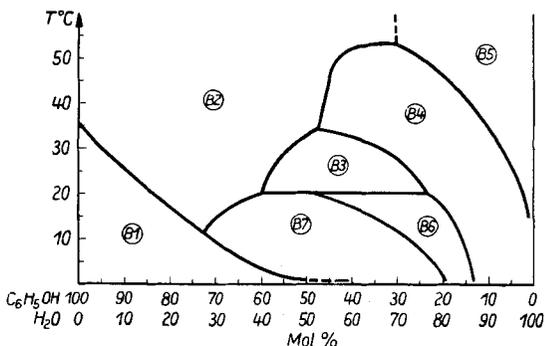
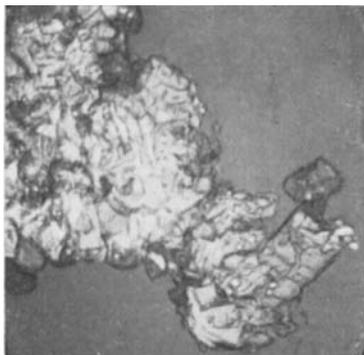


Abb. 12. Projektion auf Phenol—Wasser-Ebene

Abb. 10 ist die polytherme Projektion des Systems auf das Konzentrationsdreieck. Die starken Linien entsprechen doppelt gesättigten Lösungen (gestrichelte Linien deuten den wahrscheinlichen Verlauf in Bereichen an, die nicht experimentell untersucht wurden). Nicht untersucht sind die an Natronlauge gesättigten Systeme. Aus Abb. 10 ist das Verhalten eines Gemisches beim Abkühlen, ebenso wie die Lage der 6

Dreisalzpunkte (D, F, G, H, K, M) zu ersehen. Von den Bodenkörpern hat lediglich  $B_7$  keinen stabilen Schmelzpunkt.

Aus der Abb. ist ebenfalls ersichtlich, daß alle festgestellten Dreisalzpunkte Umwandlungspunkte sind, bei denen sich entweder zwei Bodenkörper zu einem dritten vereinigen oder ein Bodenkörper sich in zwei andere aufspaltet. Ein Eutektikum tritt nicht auf.



a)



b)

Abb. 13. Umwandlung von  $B_5$  (a) zu  $B_4$  (b) bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit

Abb. 11 und 12 zeigen perspektivische Tx-Projektionen auf die Phenol–Natronlauge- und Phenol–Wasser-Flächen (vgl. Abb. 8 bzw. 8a des dreidimensionalen Modells). Aus diesen sind die Werte der invarianten Punkte (Tab. 7), sowie für beliebige Schmelzen die Temperaturen der primären und sekundären Kristallisation zu entnehmen.

Die Bodenkörper sind meist phenolähnliche, hygroskopische Nadeln, ausgenommen  $B_5$ , das in Plättchen kristallisiert. Abb. 13 a–b zeigt die Umwandlung von  $B_5$  zu  $B_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit.

*Leipzig, Institut für organische Grundstoffchemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1957.