

Löslichkeitsverhältnisse in ternären Systemen der Oxybenzole. II

Das System o-Kresol—Natronlauge—Wasser

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

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß zur Erarbeitung der theoretischen Grundlagen der Abwasseraufbereitung die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse ternärer oxybenzolhaltiger Systeme wünschenswert erschien. Es wurden dort die Ergebnisse für das System Phenol—Natronlauge—Wasser dargestellt. Nunmehr wurde die Phenolkomponente durch o-Kresol ersetzt, um den Einfluß der Oxybenzolkomponente auf den Verlauf der Löslichkeitsisothermen zu untersuchen. Es wurden die Isothermen zwischen 0° und 50 °C aufgenommen. Das binäre Randsystem o-Kresol—Wasser ist von SIDGWICK²⁾, sowie von TERRES³⁾ beschrieben worden. Ebenfalls bekannt ist das System Natronlauge—Wasser⁴⁾, so daß auf die erneute Bearbeitung dieser Systeme verzichtet werden konnte.

1. Materialien (s. a. 1. Mitteilung)

o-Kresol rein wurde über eine 50-cm-Füllkörperkolonne destilliert und die Fraktion 190,5—191,5° verwendet.

2. Versuchsdurchführung

Zur Aufnahme der Löslichkeitsisothermen bei verschiedenen Temperaturen wurden nach vorheriger Berechnung die Gemische so angesetzt, daß durch Einwiegen von o-Kresol, NaOH und Wasser der gewünschte Punkt im Diagramm erhalten werden konnte. Die Ansätze wurden in 100-ml-Rundkolben im Thermostaten gerührt, bis keine Veränderung des Gleichgewichtes mehr festgestellt werden konnte, wobei die Rührzeiten zwischen 6 und 48 Stunden betragen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte die Trennung von Lösung und Bodenkörper mittels einer gegen Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalcium-Rohr geschützten und mit einem Wassermantel versehenen G3-Glasfritte. Vom Bodenkörper und von der Lösung wurden jeweils 1,0 g in einem 50ml-Maßkolben eingewogen, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und Anteile davon zur Analyse abpipettiert.

¹⁾ E. LEIBNITZ u. H. J. LICHTENSTEIN, J. prakt. Chem. [4] **7**, 241 (1959).

²⁾ N. V. SIDGWICK u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **107**, 1202 II (1915).

³⁾ W. A. TERRES u. Mitarb., Brennstoffchemie **36**, 289 (1955).

⁴⁾ H. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Göttingen 1949, S. 916.

Im Bereich der Mischungslücke des ternären Systems wurden die Proben einen Tag gerührt und da die Phasen sich sehr schlecht trennten, einen weiteren Tag bis zur Scheidung der Phasen ohne zu rühren im Thermostaten belassen.

3. Analytik

3.1. Die Bestimmung des Wassers erfolgte nach der von KARL FISCHER entwickelten Methode⁵⁾ unter Verwendung der Dead-Stop-Endpunktsanzeige.

3.2. Die Bestimmung des o-Kresols erfolgte nach der bromometrischen Methode von KOPPESCHAAR⁶⁾, ebenfalls mit Dead-Stop-Endpunktsanzeige. Da die Methode in starkem Maße vom Bromüberschuß abhängig ist, wurden als optimale Bromierungsbedingungen 10–15% Bromüberschuß ermittelt.

3.3. Die Bestimmung der Natriumkomponente erfolgte durch Titration mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot/Methylenblau.

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Mol-% berechnet und im rechtwinklig-gleichschenkligen Dreieck dargestellt. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde graphisch nach der Restmethode von H. SCHREINEMAKERS⁷⁾ ermittelt.

Tabelle 1
Bodenkörper zwischen 0 und 50 °C

Bodenkörper	Zusammensetzungen		
	o-Kresol	Natronlauge	Wasser
B ₁	1	—	—
B ₂	4	1	—1
B ₄	1	1	—
B ₇	3	1	5
B ₆	2	1	5
B ₅	1	4	5
B ₈	—	1	1
B ₉	—	1	4

Abb. 1–6, sowie die Tab. 2–7 stellen die Sättigungskurven und Bodenkörper bei 0,5, 15, 25, 30, 35 und 50 °C dar.

Die im System o-Kresol–Natronlauge–Wasser auftretenden Bodenkörper und deren Löslichkeit sind in Tab. 1 und 1a aufgeführt.

Die Form der Sättigungskurven wird durch die jeweils vorhandenen Bodenkörper bestimmt. Das Gebiet ABB₁ der Abb. 3 stellt das Existenzgebiet und die Linie AB die Sättigungskurve des reinen o-Kresols dar. BC ist das Existenzgebiet von B₂, CD das von B₆, DG stellt

⁵⁾ E. EBERIUS, Wasserbestimmung mit der K. FISCHER-Lösung, Verlag Chemie Weinheim 1954.

⁶⁾ W. KOPPESCHAAR, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).

⁷⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. physik. Chem. **11**, 75 (1893).

Tabelle 1a
 Löslichkeiten der Bodenkörper zwischen 0,5 und 50 °C

Bodenkörper	Löslichkeit in Mol/100 Mol H ₂ O					
	0,5°	15°	25°	30°	35°	50°
B ₁	—	—	—	—	—	—
B ₂	—	i	i	132	138	400
B ₄	—	—	—	150	—	212
B ₇	i	i	—	—	—	—
B ₆	19	125	220	—	—	—
B ₅	203	216	223	260	265	408
B ₈	—	—	—	119	—	145
B ₉	42	—	—	—	—	—

i = inkongruent löslich

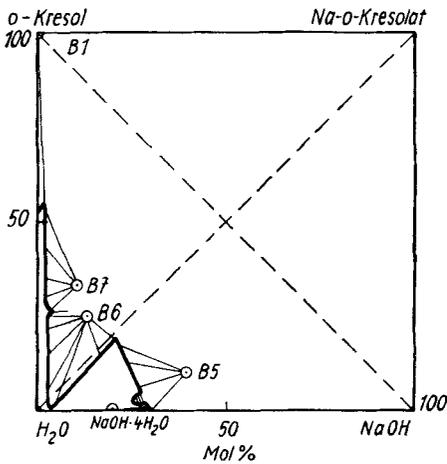


Abb. 1. 0,5°-Isotherme

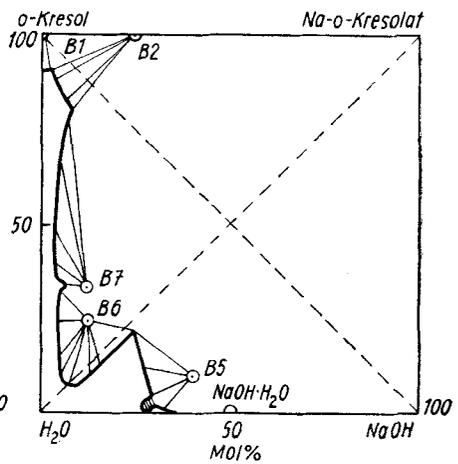


Abb. 2. 15°-Isotherme

das Existenzgebiet von B₅ dar, welches jedoch von einer Mischungslücke unterbrochen wird, die im System Phenol—NaOH—H₂O (1) nicht auftritt.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, existieren bei 25 °C 8 verschiedene Felder und 4 Tripelpunkte, und zwar:

1. Das Feld der ungesättigten Lösung ABCDEFG und H₂O.
2. Die Felder an B₁, B₂, B₅, B₆ und B₈ gesättigter Lösungen.
3. Die Punkte doppelt gesättigter Lösung B, C, D, G.
4. Das Feld der Mischungslücke o-Kresol—Natronlauge—Wasser.
5. Das Feld der Mischungslücke o-Kresol—Wasser (nicht dargestellt).

Bei 25 °C existieren die kongruent löslichen Bodenkörper B₁, B₅, B₆ und B₈, sowie der inkongruent lösliche Bodenkörper B₂. Das System weist bei 25 °C vier invariante Tripelpunkte (B, C, D und G) auf.

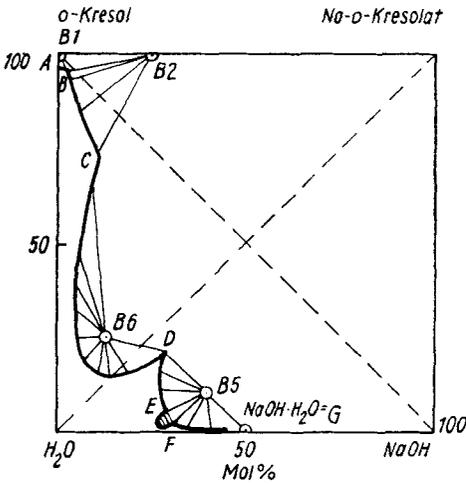


Abb. 3. 25°-Isotherme

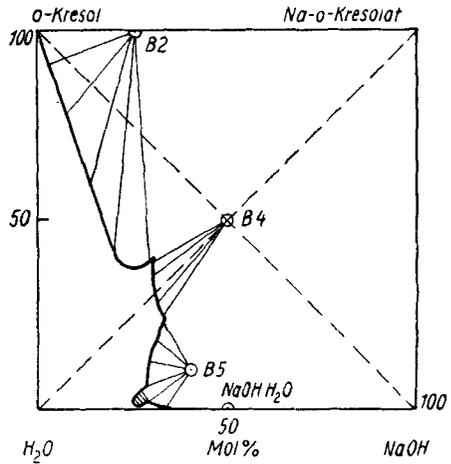


Abb. 4. 30°-Isotherme

Tabelle 2
Das System o-Kresol—Natronlauge—Wasser:
0,5°-Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
54,17	0,21	45,65	B_1	6,74	2,25	91,01	B_6
55,71	0,98	43,31	B_1	2,32	1,71	96,06	B_6
54,53	1,11	44,36	B_7	1,93	1,57	96,61	B_6
45,00	1,51	53,54	B_7	3,92	3,71	92,45	B_6
35,33	1,72	63,08	B_7	16,05	15,51	68,51	B_6
30,05	2,04	67,91	B_7	12,53	23,98	63,49	B_5
27,93	2,82	69,33	B_7/B_6	5,48	27,25	67,30	B_5
21,25	2,00	76,53	B_6	0,15	28,03	72,07	B_5
15,22	2,10	82,73	B_6				

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolarme Phase				Kresolreiche Phase			
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
2,03	27,47	70,50	—	4,45	27,03	68,25	—
1,52	26,83	71,65	—	4,03	26,55	69,42	—
1,08	26,27	72,65	—	3,55	26,04	70,41	—

Tabelle 3. 15°-Isotherme
Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper
90,56	0,98	8,46	B ₁	32,23	4,58	63,19	B ₆
87,53	3,53	8,94	B ₂	15,04	4,37	80,59	B ₆
83,28	5,57	11,22	B ₂	10,41	4,53	85,15	B ₆
79,25	7,28	13,64	B ₂	7,05	6,83	86,22	B ₆
78,53	7,37	14,25	B ₂ /B ₇	10,60	11,98	78,29	B ₆
62,83	4,42	33,01	B ₇	15,58	17,49	66,93	B ₆
47,63	4,40	48,07	B ₇	11,73	26,97	61,46	B ₅
40,65	4,78	55,03	B ₇	4,95	28,73	67,05	B ₅
37,31	5,94	56,51	B ₇ /B ₆	0,98	32,45	66,57	B ₅

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolarme Phase				Kresolreiche Phase			
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH'	H_2O	Boden- körper
1,59	30,97	67,44	—	4,78	29,12	66,10	—
1,02	29,58	69,40	—	3,09	28,55	68,36	—
0,65	28,78	70,61	—	2,12	28,03	69,85	—

Tabelle 4. 25°-Isotherme
Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper
96,35	1,23	2,42	B ₁	19,43	7,38	73,19	B ₆
93,53	2,72	3,61	B ₂	15,07	10,93	74,08	B ₆
85,47	5,53	9,00	B ₂	14,22	13,15	72,73	B ₆
72,53	11,83	15,61	B ₂	15,61	18,72	65,67	B ₆
65,07	10,12	24,81	B ₆	16,64	26,89	56,50	B ₅
48,12	7,53	44,35	B ₆	12,32	27,03	60,65	B ₅
40,87	6,13	53,15	B ₆	5,38	28,77	65,95	B ₅
32,16	6,04	61,61	B ₆	1,59	30,83	67,58	B ₅
25,23	7,03	67,51	B ₆	0,52	31,97	67,51	B ₅

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolarme Phase				Kresolreiche Phase			
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Boden- körper
1,78	30,76	67,46	—	4,93	29,27	65,80	—
1,51	28,83	69,66	—	4,12	27,83	68,05	—
1,20	27,43	71,37	—	3,58	26,93	69,49	—

Tabelle 5
30°-Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
79,51	7,35	12,80	B_2	35,62	28,83	35,55	B_4
60,80	14,01	24,93	B_2	23,35	32,84	43,91	B_4/B_5
40,43	20,25	39,63	B_2	20,13	30,64	49,23	B_5
37,52	24,38	38,10	B_2	12,07	28,89	59,23	B_5
37,08	29,52	33,53	B_4	7,67	29,59	63,03	B_5

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolarme Phase				Kresolreiche Phase			
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
0,85	28,93	70,54	—	5,35	27,30	66,38	—
0,29	27,17	72,28	—	4,98	26,32	68,73	—
0,39	25,14	74,47	—	3,67	25,89	70,44	—

Tabelle 6
35°-Isotherme

Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
93,53	3,34	2,75	B_2	24,65	31,57	43,78	B_5
77,23	8,64	14,25	B_2	19,68	31,00	48,49	B_5
59,32	13,62	27,25	B_2	12,78	30,00	55,32	B_5
42,25	21,21	36,63	B_2	5,68	28,73	66,20	B_5
37,52	24,91	38,05	B_2	2,51	32,54	65,05	B_5
39,42	31,99	28,59	B_2	1,08	33,32	65,60	B_5

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolarme Phase				Kresolreiche Phase			
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	NaOH	H_2O	Bodenkörper
0,27	29,95	70,43	—	5,12	28,34	66,37	—
0,14	28,53	71,53	—	3,09	27,51	69,40	—

Tabelle 7
50°-Isotherme
Zusammensetzung der Lösung in Mol-%

CH ₃ C ₆ H ₄ OH	NaOH	H ₂ O	Bodenkörper	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	NaOH	H ₂ O	Bodenkörper
74,25	21,08	4,67	B ₂	29,02	34,83	36,35	B ₄
63,25	23,50	13,04	B ₂	19,28	34,33	46,39	B ₅
53,25	25,26	21,27	B ₂	16,53	32,17	51,44	B ₅
47,02	31,32	21,04	B ₂	10,94	32,06	57,00	B ₅
48,10	36,42	15,62	B ₄	1,72	36,52	62,04	B ₅
39,21	34,47	26,32	B ₄				

Zusammensetzung der flüssigen Phasen

Kresolareme Phase				Kresolreiche Phase			
CH ₃ C ₆ H ₄ OH	NaOH	H ₂ O	Bodenkörper	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	NaOH	H ₂ O	Bodenkörper
3,25	35,10	61,65	—	7,62	32,15	61,65	—
2,58	34,33	63,59	—	6,53	31,29	62,18	—
1,72	33,47	64,81	—	5,12	30,17	64,71	—
0,83	31,73	67,44	—	3,50	29,73	66,77	—

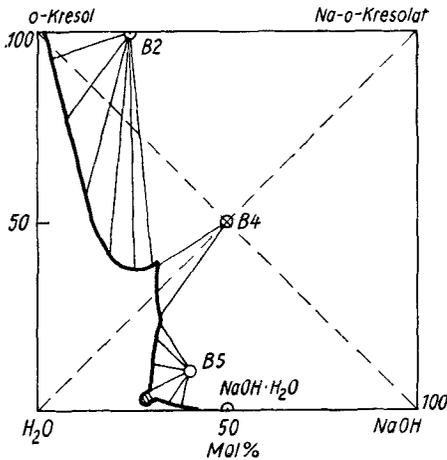


Abb. 5. 35°-Isotherme

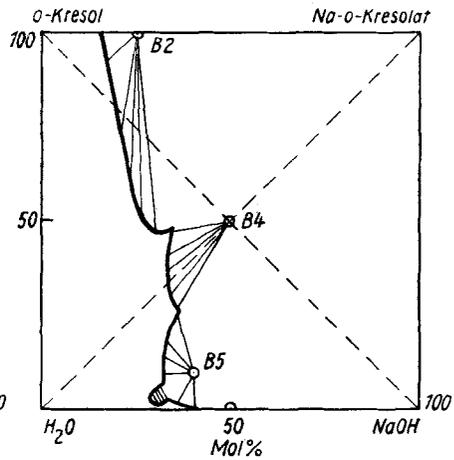


Abb. 6. 50°-Isotherme

5. Zusammenfassung

Das System o-Kresol—Natronlauge—Wasser setzt sich zwischen 0 und 50 °C aus acht verschiedenen Bodenkörpern zusammen, darunter sechs phenolhaltigen, die auf graphischem Wege ermittelt wurden. Es weist

neben der Mischungslücke des binären Randsystems o-Kresol—Wasser eine zweite des Systems o-Kresol—Natronlauge—Wasser auf. Ein Teil der Isothermen ließ sich durch die schlechte Kristallisationsfähigkeit verschiedener Natriumkresolate nicht vollständig bestimmen.

Vergleicht man die beiden Systeme o-Kresol—Natronlauge—Wasser und Phenol—Natronlauge—Wasser, so zeigt sich, daß ihr Verhalten ähnlich ist. Dies trifft sowohl auf die Form der Löslichkeitskurven als auch auf die Bodenkörper zu. Im Zusammenhang mit den von VAN MEURS⁸⁾ untersuchten Systemen zeigt sich, daß die auftretenden Löslichkeitsverhältnisse im wesentlichen von der Art der Alkalikomponente abhängen.

Die im System o-Kresol—NaOH—H₂O auftretenden Verbindungen sind:

1. CH₃C₆H₄OH
2. CH₃C₆H₄ONa · 3 CH₃C₆H₄OH
3. CH₃C₆H₄ONa · H₂O
4. CH₃C₆H₄ONa · 2 CH₃C₆H₄OH · 6 H₂O
5. CH₃C₆H₄ONa · CH₃C₆H₄OH · 6 H₂O
6. CH₃C₆H₄ONa · 3 NaOH · 6 H₂O
7. NaOH · H₂O
8. NaOH · 4 H₂O.

⁸⁾ J. v. MEURS, Z. physik. Chem. **91**, 313 (1916).

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1959.