

## Die Mischungsenthalpien der Systeme des n-Dekans und des $\beta$ -Methylnaphthalins mit einigen Phenolen gemessen bei 80,3° im isothermen Naphthalinkalorimeter

Von J. SCHAFFENGER, E. SCHRÖDER und U. VON WEBER

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Ein bei 80,3°C arbeitendes isothermes Naphthalinkalorimeter wird beschrieben. Die Kalorimeterkonstanten für zwei Geräte des gleichen Typs betragen 1 inter.cal. = 0,05792 g Hg  $\pm$  0,3% und 1 inter.cal. = 0,05842 g Hg  $\pm$  0,36%.

Gemessen wurden die Mischungswärmen  $\Delta H^{\text{mix}}$  der Systeme n-Dekan-Phenol, n-Dekan-m-Kresol, n-Dekan-1-Oxy-2,5-Dimethylbenzol,  $\beta$ -Methylnaphthalin-Phenol,  $\beta$ -Methylnaphthalin-m-Kresol,  $\beta$ -Methylnaphthalin-p-Kresol,  $\beta$ -Methylnaphthalin-o-Kresol, und  $\beta$ -Methylnaphthalin-1-Oxy-2,5-Dimethylbenzol.

Alle Systeme zeigen positive  $\Delta H^{\text{mix}}$  mit Maxima von 420–480 cal/Mol bei den n-Dekan-Mischungen und 300–340 cal/Mol bei den  $\beta$ -Methylnaphthalin-Mischungen bei Molenbrüchen 0,56 bis 0,65 des Kohlenwasserstoffs.

---

Bei verschiedenen Arten der Gewinnung fallen die Phenolkörper im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen an. Um die thermodynamischen Eigenschaften solcher Mischungen zu erfassen, untersuchten wir binäre Systeme je eines Phenols mit einem Kohlenwasserstoff. Als Repräsentant der Alkane und der Aromaten wurden n-Dekan und  $\beta$ -Methylnaphthalin gewählt, weil sie in einem großen Temperaturbereich flüssig sind und ihre Siedepunkte denen der Phenole nahekommen.

Die Mischungsenthalpien  $\Delta H^{\text{mix}}$  lassen Schlüsse auf die Wechselwirkungspotentiale in der Flüssigkeit zu. Sie sind, ebenso wie die nicht direkt meßbaren Mischungsgrößen  $T \Delta S^{\text{mix}}$  vielgestaltiger und unsymmetrischer als die freien Enthalpien  $\Delta G^{\text{mix}}$  und lassen deshalb am ehesten individuelle Unterschiede erwarten. Wegen der Erstarrungspunkte der Phenole war eine Arbeitstemperatur oberhalb 40°C erforderlich. Zum Vergleich mit den freien Enthalpien, die erst bei höheren Temperaturen durch Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte gut meßbar sind, war mindestens 80°C erwünscht. Dazu sind

die nichtisothermen Mischungskalorimeter, wie sie auch in unserem Institut mit Erfolg angewandt worden sind<sup>1)</sup>, nicht geeignet. Wir konstruierten deshalb nach dem Vorbild des BUNSENSCHEN Eiskalorimeters ein isothermes Naphthalinkalorimeter.

Der „Brunnen“ a, siehe Abb. 1, in dem die Vermischung der flüssigen Komponenten abläuft, ist innerhalb eines umgebenden Gefäßes mit einem Mantel kristallisierten Naphthalins bedeckt, das sich im Schmelzgleichgewicht mit gasfreiem, reinen flüssigen Naphthalin befindet. Bei positiver Mischungsenthalpie kristallisiert durch den Wärmeentzug zusätzlich Naphthalin aus und läßt durch die Volumenkontraktion beim Erstarren Quecksilber durch eine Kapillare b aus dem gewogenen, nicht abgebildeten Vorratsgefäß ansaugen. Die adiabatische Abschließung des Systems wird durch einen Vakuummantel c und den umgebenden Thermostat d bewirkt. Als Thermostat dient Benzolsiededampf, dessen Temperatur durch ein BECKMANN-Thermometer e kontrolliert, durch den Gasdruck eines wärmeisolierten Puffer-

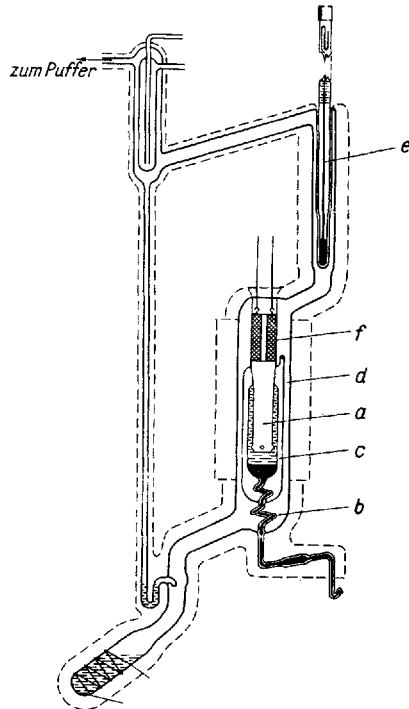


Abb. 1. Isothermes Naphthalinkalorimeter

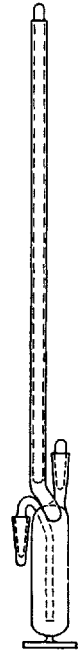


Abb. 2. Mischpipette

volumens von 60 l konstant gehalten und durch Verschiebung des Stempels einer Injektionspritze nach Bedarf geregelt werden konnte. Naphthalinkalorimeter waren vor uns von A. THOMAS<sup>2)</sup>, C. C. COFFIN<sup>3)</sup> und gleichzeitig von BEYNON und HUMPHRIES<sup>4)</sup> gebaut worden, aber nicht für Mischungsenthalpien. Die erweiterte Anwendung wurde durch einen neuen Konstruktionsteil gewährleistet. Der Reaktionsbrunnen setzt sich

<sup>1)</sup> H. MÖBIUS, J. prakt. Chem. 1, 329 (1955).

<sup>2)</sup> A. THOMAS, Trans. Fur. Soc. 47, 569 (1951).

<sup>3)</sup> C. C. COFFIN, I. C. DERINS, J. R. DINGLE, J. H. GREENBLATT, T. R. INGRAHM u. S. SCHRAGE, Canadian J. Research B 28, 579 (1950).

<sup>4)</sup> J. H. BEYNON u. A. R. HUMPHRIES, Trans. Farad. Soc. 1065 (1955).

nach oben als ein etwas weiteres Rohr fort (KPG-Rohr, 27 mm  $\varnothing$ ), das außen im Wärmekontakt mit dem Siededampf des Thermostaten ist und eingepaßt einen Aluminiumzylinder f enthält. Er verhindert Wärmekonvektion und Wärmefluß längs des in einer Bohrung geführten Glasröhrchens, das von der Pipette im Brunnen nach außen führt. Die Pipette (Abb. 2) enthält eine der Mischungskomponenten. Über das erwähnte Röhrchen wird in ihrem Inneren ein geringer Überdruck erzeugt und so die eine Komponente der anderen im Brunnen in kleinen Schritten zugemischt. Durch kleine Auf- und Abwärtsbewegungen der Pipette, die eine Fußscheibe trägt, wird die Vermischung vollendet. Die übrige Einrichtung des Kalorimeters ist aus Abb. 1 zu ersehen.

Substanzen: Naphthalin wurde nach HERINGTON<sup>5)</sup> durch Natriumamid, anschließende Rektifikation und fraktionierte Kristallisation gereinigt. Der Schmelzpunkt wurde im Kalorimeter mit dem Pt-Widerstandsthermometer bestimmt: 80,32°C, auf 760 Torr Gleichgewichtsdruck korrigiert.

Quecksilber wurde nach bekannten Vorschriften gereinigt und im Wägegefaß stets frisch entgast vorgelegt.

n-Dekan von der Firma VEB Synthesewerk Schwarzheide wurde rektifiziert, nacheinander mit 75proz. und 96proz. Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser und Natronlauge gewaschen und nach einer Wasserdampfdestillation und Trocknung nochmals destilliert. Siedepunkt 173,84°C.

$\beta$ -Methylnaphthalin mit einem Schmelzpunkt von 34,04°C wurde zehnmal fraktioniert kristallisiert, im Vakuum destilliert und noch einmal fraktioniert kristallisiert. Schmelzpunkt 34,20°C.

Phenol wurde fraktioniert kristallisiert und rektifiziert. Die verwendeten Fraktionen hatten die Schmelzpunkte 40,40° und 40,45°C.

m-Kresol, vom VEB Chem. Fabrik Finowtal bezogen, wurde fraktioniert kristallisiert, im Vakuum rektifiziert und vor der Verwendung nochmals destilliert.

o-Kresol und p-Kresol von der Firma Merck in Darmstadt wurden wie m-Kresol gereinigt. Die Schmelzpunkte der verwendeten Fraktionen waren 30,25 bzw. 34,30°C.

1-Oxy-2,5-Dimethylbenzol („Xylenol“) wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. SILLER (vormals Institut für organische Industrie, Leipzig) überlassen und nach seinem Vorschlag mehrmals aus Leichtbenzin umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum rektifiziert. Die angewandte Fraktion hatte den im Ebulliometer gemessenen Siedepunkt 211,25°C und den Schmelzpunkt 74,85°C.

Die einer int. Kalorie äquivalente Quecksilbermasse des Naphthalinkalorimeters wurde aus Angaben von A. THOMAS<sup>2)</sup> zu 55,40 mg berechnet. Dagegen gibt COFFIN u. Mitarb.<sup>3)</sup> Werte zwischen 58,45 und 58,99 mg an. Der Volumensprung  $\Delta V$  beim Schmelzen des Naphthalins ist nach H. BLOCK<sup>4)</sup> 0,146 cm<sup>3</sup>/g, die Schmelzwärme nach L. WARD<sup>7)</sup> ist 35,09 cal/g. Die Kombination dieser älteren Daten gibt 56,34 mg/cal als äquivalente Quecksilbermenge. Wir bestimmten den Volumensprung, indem wir in ein Dilatometer aus Glas 10,1480 g

<sup>5)</sup> E. F. G. HERINGTON, A. B. DESHAM u. P. J. MALDEN, J. chem. Soc. (London) 1954, 2643.

<sup>6)</sup> H. BLOCK, Z. physik. Chem. 78, 407 (1912).

<sup>7)</sup> H. L. WARD, J. physik. Chem. 30, 1316 (1926).

Naphthalin mit Quecksilber gasfrei einfüllten und durch Erwärmen von 79,9 auf 80,6°C schmolzen; wir fanden mit kleinen Korrekturen für die Wärmeausdehnung des Glases, des Quecksilbers, des kristallisierten und des flüssigen Naphthalins  $\Delta V = 0,1503, \text{ cm}^3/\text{g}$  und durch Kombination mit der Schmelzwärme von WARD 57,52 mg Hg/cal als Äquivalent. Direkt wurde die äquivalente Quecksilbermasse durch Zufuhr von JOULEScher Wärme mit einer Heizspule, die im Brunnen in n-Dekan eingebettet war, in der Anordnung von STURTEVAND<sup>8)</sup> mit einem Kompensator nach DIESELHORST gemessen. Jeweils wurden pro Minute 3 bis 3,5 Joule entsprechend etwa 0,8 cal zugeführt und die Heizdauer in der Hälfte der Messungen auf 50 Minuten ausgedehnt. Für das zuerst gebaute Kalorimeter wurde als Mittel aus sieben Versuchen 57,92, für das zweite aus fünf Versuchen 58,42 mg/ Hgcal gefunden. Die mittleren Abweichungen der Einzelmessungen waren  $\pm 0,30\%$  und  $\pm 0,36\%$ ; die Mittelwerte mit 0,87% sind deutlich verschieden. Sie wurden jeder für sich zur Berechnung der im gleichen Apparat aufgenommenen Mischungsenthalpie benutzt und als Kalorimeterkonstante bezeichnet. Das Gewicht der vorgelegten Quecksilbermenge schwankt bei optimal eingestellter Gleichgewichtstemperatur um  $\pm 1 \text{ mg Hg}/5 \text{ min.}$  entsprechend  $\pm 0,02 \text{ cal}/5 \text{ min.}$  Die Geringfügigkeit der Schwankung erlaubt die Enthalpie auch solcher Reaktionen zu messen, die bei 80,3°C Zeiten in der Größenordnung einer Stunde benötigen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die drei Systeme des n-Dekan mit Phenol, m-Kresol und „Xylenol“ und die fünf Systeme des Methylnaphthalins mit Phenol, m-Kresol, „Xylenol“, p-Kresol und o-Kresol seien in der aufgezählten Folge mit a, b, c, d, e, f, g und h bezeichnet; der Kohlenwasserstoff sei jeweils als Komponente 1 mit dem Molenbruch  $x_1$  indiziert. Die bei 80,3°C erhaltenen Mischungsenthalpien  $\Delta H^{\text{mix}}$  sind in Abb. 3a bis h zusammengestellt und als Punktscheibchen eingetragen. Bei den Systemen a, b, d, f und g wurden je zwei bzw. drei Messungen bei fast gleichen Molenbrüchen ausgeführt. Sie erlauben die Reproduzierbarkeit zu schätzen, der mittlere Fehler ist  $\pm 0,9\%$ . Zur Prüfung der Konsistenz benutzt man die von CARL WAGNER<sup>9)</sup> eingeführte Funktion  $\xi = \Delta H^{\text{mix}}/x_1(1 - x_1)$ . Die  $\xi$ -Meßpunkte sind mit auf  $1/10$  verkleinerter Maßeinheit als Kreise eingezeichnet. Sie lassen sich in den Systemen a, b, c, e und g nach dem von REDLICH und KISTER<sup>10)</sup> zunächst für die freie Enthalpie angegebenen algebraischen Ansatz (1)  $\xi = B + C(1 - 2x_1) + D(1 - 2x_1)^2 + \dots$  interpolieren.

$$\xi = 1860 - 340(1 - 2x_1) + 1525(1 - 2x_1)^2 - 575(1 - 2x_1)^3; \quad (2a)$$

$$\xi = 1650 + 306(1 - 2x_1) + 1526(1 - 2x_1)^2; \quad (2b)$$

$$\xi = 1658 - 404(1 - 2x_1) + 810(1 - 2x_1)^2 - 470(1 - 2x_1)^3; \quad (2c)$$

$$\xi = 1275 - 570(1 - 2x_1) + 435(1 - 2x_1)^2 - 100(1 - 2x_1)^3; \quad (2e)$$

$$\xi = 1210 - 530(1 - 2x_1) + 144(1 - 2x_1)^2.$$

<sup>8)</sup> WEISSBERGER, Org. solv. (1955).

<sup>9)</sup> C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, Cambridge (Mass) 1952.

<sup>10)</sup> O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Eng. Chem. 40, 345 (1948).

Die den numerischen Gleichungen (2a), (2b), (2c), (2e) und (2g) entsprechenden Kurven für  $\xi$  und für  $\Delta H^{\text{mix}}$  sind in Abb. 3 eingezeichnet. Man erkennt die gute, der angegebenen Reproduzierbarkeit entsprechende Konsistenz.

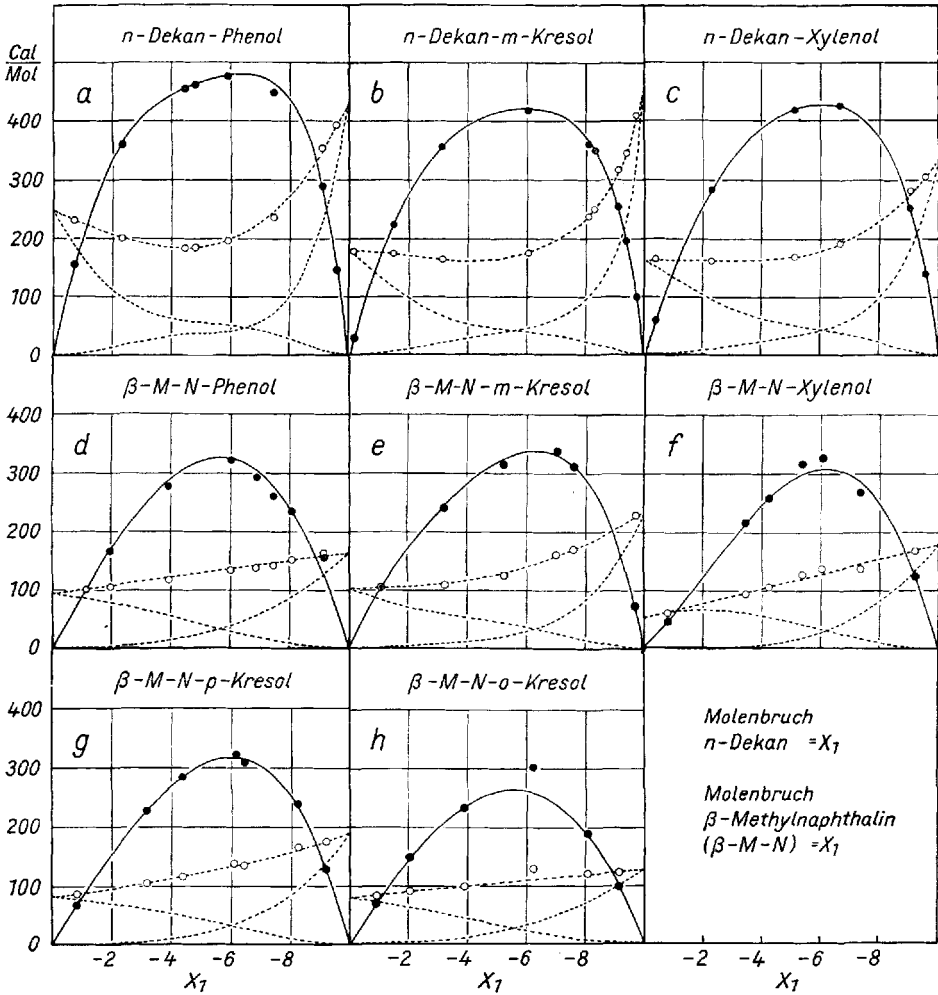


Abb. 3 Mischungsenthalpien bei 80,3°C in Abhängigkeit vom Molenbruch

stanz. Insbesondere zeigen die randnahen Meßpunkte keine größeren Abweichungen als die des mittleren Mischungsbereichs, was auf die Geringfügigkeit der Gangunsicherheit hinweist.

Auch bei den Systemen d, f und h haben wir versuchsweise Interpolationskurven nach dem gleichen Ansatz eingezeichnet; in d und f ist die Kon-

sistenz nur befriedigend und in h liegt der mittlere Meßpunkt bei  $x_1 = 0,6255$  um 17% höher als nach der für die anderen Meßpunkte richtigen Interpolationsformel. Die Art der Abweichungen ist in den drei Systemen die gleiche; die Meßpunkte bilden bei  $x_1 = 0,6$  bis  $x_1 = 0,7$  Maxima, deren Steilheit durch den Ansatz Gl. (1) nicht dargestellt werden kann. Bei großem Verhältnis der Molvolumina  $V_1/V_2$  oder, wenn Verbindungen entstehen, wird ein derartiger Verlauf errechnet. Um ihn genau festzulegen und für die Systeme b, f und h die Interpolationsformeln zu finden, müssen in einer späteren Untersuchung noch einige Meßpunkte in den mittleren Mischungsbereichen gewonnen werden.

Alle acht Systeme zeigen einheitlich positive Mischungsenthalpien in der gleichen Größenordnung und Unsymmetrie mit Maxima bei Molenbrüchen des Kohlenwasserstoffs zwischen 0,56 und 0,65. Die Spaltung der H-gebundenen Phenolkomplexe im Kohlenwasserstoff bewirkt die positive Enthalpie. Nach der Theorie der idealen assoziierten Lösungen könnte sie durch das Massenwirkungsgesetz quantitativ als Enthalpie der Entassoziaton gedeutet und berechnet werden; doch reicht diese Vorstellung nicht aus, um die Systeme zu beschreiben. Bei den drei ersten mit dem „neutralen“, wenig polarisierbaren Löser n-Dekan sind die Effekte um rund 30% größer als bei den fünf Systemen, die  $\beta$ -Methylnaphthalin zur Komponente haben. Die Entassoziaton der Phenole ist aber, wie aus der Literatur bekannt und durch unveröffentlichte kryoskopische Messungen an p-Kresol einerseits in Cyclohexan, andererseits in Benzol in unserem Institut<sup>11)</sup> bestätigt wurde, in Aromaten viel weitergehend als in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die geringeren Enthalpieeffekte erklären sich durch die 1,2-Wechselwirkung der phenolischen Hydroxylgruppe mit den aromatischen Quadrupol-Dipolfeldern, die spektroskopisch nachgewiesen ist und bei dem unvollkommenen und un-symmetrischen Aromaten  $\beta$ -Methylnaphthalin noch verstärkt ist.

In Abb. 3 sind auch die aus den Interpolationsformeln für  $\Delta H^{\text{mix}}$  in bekannter Weise berechneten partiellen Mischungsenthalpien  $H_1(x_1)$  und  $H_2(x_1)$  eingetragen. Sie sind durch die thermodynamische Beziehung

$$\lg f_1/dT = -H_1/RT^2 \quad (3)$$

von Interesse, in der  $f_1$ , der Aktivitätskoeffizient gemäß

$$p_i = x_1 f_1 p_i^0 \quad (4)$$

unmittelbar mit dem Teildruck  $p_i$  im Dampf über der flüssigen Mischung zusammenhängt. Die Grenzwerte von  $H_2$  am rechten Rand, für verschwin-

<sup>11)</sup> D. ELMER, Diplomarbeit 1961, Institut für physikal. Chemie Rostock.

denden Molenbruch der Phenolkomponente sind in der aufgezählten Reihenfolge der Systeme in cal/mol a: + 4300; b: + 4536; c: + 3342; d: + 1625; e: + 2378; f: + 1793; g: + 1884; h: + 1278. Sie variieren beträchtlich stärker als die Maximalbeträge von  $\Delta H_{\text{mix}}$ .

Rostock, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1965.