

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM  
NATRIUMBENZOAT/BENZOESÄURE

TEIL II: ZUM PHASENVERHALTEN  
DES SYSTEMS NATRIUMBENZOAT/BENZOESÄURE

H. J. FLAMMERSHEIM

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR*

(Eingegangen am 23. November 1973; in revidierter Form am 8. September 1974)

Differential scanning calorimetry and temperature-dependent X-ray diffraction were used to investigate the system sodium benzoate-benzoic acid. The results permit construction of the phase diagram between room temperature and 250°C. Moreover, the transformation energies of two forms of the  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  complex and the one form of the  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$  complex were determined. The influence of the preparation conditions and thermal history is discussed.

Im Teil I dieser Arbeit [1] konnte gezeigt werden, daß im System Natriumbenzoat (NaBz)/Benzoessäure (HBz) drei Verbindungen existieren. Zwei davon,  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$  und die "Tiefemperaturform" von  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ , sind durch Auskristallisation aus der gemeinsamen alkoholischen Lösung beider Komponenten oder durch intensives Vermahlen von Mischungen entsprechender Zusammensetzung zugänglich. Die dritte Verbindung, die sogenannte Hochtemperaturform von  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ , entsteht beim Aufheizen der Tiefemperaturform auf eine Temperatur von etwa 120°. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung des Phasendiagrammes des Systems NaBz/HBz.

### Experimentelles

Die verwendete röntgenografische Apparatur wurde bereits beschrieben [1]. Für die temperaturabhängigen Messungen fand ein heizbarer Probenhalter Verwendung, dessen Temperatur mittels Thermometer auf  $\pm 0.2$  grad abgelesen werden konnte. Die Langzeittemperaturschwankungen waren nicht größer als  $\pm 0.5$  grad. Um das Absublímieren der HBz aus den Substanzen zu verhindern, wurde über die Proben Glimmerfolie geklebt. Der dadurch bedingte große Intensitätsverlust unter kleinen Beugungswinkeln ermöglichte eine Auswertung erst ab  $\vartheta_{\text{CuK}\alpha} > 10$  grad. Da die Proben nur in vertikaler Lage untersucht werden können, ergibt sich eine obere Temperaturgrenze, sobald eine flüssige Phase auftritt.

Die Thermogramme wurden mit dem DSC-1B von Perkin-Elmer in Verbindung mit dem Flachpultschreiber, Modell 165, derselben Firma erhalten. Da der Dampfdruck der HBz bei höheren Temperaturen stark ansteigt, wurden die Probenkapseln für flüchtige Proben verwendet, die bis ca. 300° absolut dicht

waren. Als Referenzprobe diente eine leere Probenkapsel. Die Aufheizgeschwindigkeiten lagen zwischen 1 und 8 grd/min. Die im folgenden angegebenen Umwandlungstemperaturen sind, sofern nicht anders angegeben, die sogenannten "extrapolated onset"-Temperaturen [2]. Die Temperatureichung des DSC-1B wurde unter Verwendung der ICTA-Standards [2] (zuzüglich der Schmelzpunkte von HBz und Stearinsäure für den unteren Temperaturbereich) vorgenommen. Die kalorische Eichung erfolgte über die Schmelzwärmen von HBz ( $4.14 \pm 0.03$  kcal/Mol) und Indium ( $0.78 \pm 0.02$  kcal/Mol).

Zur quantitativen Auswertung wurden die Flächen unter den Kurven mittels Planimeter und/oder mechanischem Integrator in Verbindung mit dem automatischen Drucker, Modell 610, von Disc ermittelt. Der Vorteil des mechanischen Integrators gegenüber dem manuellen Planimetrieren liegt neben dem geringeren Zeitaufwand vor allem im deutlich kleineren Fehler (1% gegenüber 3–5%). Bei von der Integratorgrundlinie abweichender und driftender Basislinie des Piks kann dieser bezüglich der zu viel ausgedruckten Fläche leicht korrigiert werden [3]. Dabei wird vorausgesetzt, daß man die Basislinie des Piks näherungsweise durch lineare Verlängerung der Grundlinie vor und nach der Umwandlung erhalten kann. Auf Feinheiten der Grundlinienkorrektur, wie sie von Heuvel [4] und Brennan [5] beschrieben wurden, wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Im Teil I dieser Arbeit wurde gezeigt, daß HBz und NaBz u. a. dann gemäß der vorgegebenen Zusammensetzung des Gemisches vollständig miteinander reagieren, wenn sie unter Zusatz weniger Tropfen Äthanol miteinander vermörstert werden. Diese Präparation ist besonders einfach und eindeutig; daher fanden die so hergestellten Mischungen für die vorliegenden Untersuchungen zum Phasenverhalten Verwendung. Die größten Änderungen in der Zusammensetzung von Gemisch zu Gemisch liegen, bezogen auf den Molenbruch einer Komponente, bei 0.05; nach Bedarf wurden sie jedoch auch wesentlich feiner abgestuft.

### Ergebnisse und Diskussion

Das Phasenverhalten der reinen Komponenten ist im untersuchten Temperaturbereich sehr einfach. Benzoesäure schmilzt bei  $123^\circ$  und siedet unter Atmosphärendruck bei  $248^\circ$ . Natriumbenzoat schmilzt bei  $420^\circ$ , ab ca.  $440^\circ$  beginnt die Zersetzung unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ . Irgendwelche Umwandlungen in fester Phase treten bei beiden Stoffen nicht auf. Der Siedepunkt einer mit NaBz gesättigten HBz verschiebt sich nach ca.  $270^\circ$ . Da aus experimentellen Gründen eine obere Temperatur von  $250^\circ$  nicht wesentlich überschritten wurde, müßte in HBz/NaBz-Gemischen nur mit dem Schmelzpik der HBz gerechnet werden.

Eine Zusammenstellung aller im System NaBz/HBz bis  $250^\circ$  gefundenen thermischen Effekte enthält die Tabelle 1. Beim Vermörstern der Ausgangsmischungen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.33$  bei Raumtemperatur entsteht immer, wie röntgenografisch sichergestellt werden konnte, die Tieftemperaturform von  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  [1]. Diese wandelt sich, wie die Thermogramme zeigen, in den Mischungen mit

$x_{\text{HBz}} > 0.66$  bei  $113.5-116.5^\circ$ , in den Mischungen mit  $0.33 < x_{\text{HBz}} < 0.66$  bei  $126.5^\circ$  in die Hochtemperaturform von  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  um. Die Zuordnung dieses Effektes erfolgte eindeutig durch temperaturabhängige röntgenografische Untersuchungen bzw. durch die Untersuchung von bei verschiedenen Temperaturen getemperten Gemischen. Die Umwandlungsenthalpien gehen aus der Tabelle 2

Tabelle 1

Zusammenstellung der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen im System  $\text{NaBz}/\text{HBz}$  zwischen Raumtemperatur und  $250^\circ\text{C}$

$x_{\text{HBz}}$	NaBz · 2HBz Tief-temp.- form → Hochtemp.- form	Eutekt. Schmelzen HBz/ NaBz · 2HBz	Peritekt. Reaktion NaBz · 2HBz → 2NaBz · HBz + ges. Lsg. v. NaBz in HBz	Peritekt. Reaktion 2NaBz · HBz → NaBz + ges. Lsg. v. NaBz in HBz	Endschmelz- temperatur
	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$
0.05	—	—	—	229.8	—
0.10	—	—	—	230.0	—
0.15	—	—	—	232.0/240.7	—
0.20	—	—	—	236.0/245.3	—
0.25	—	—	—	244.3	—
0.30	—	—	—	245.7	—
0.33	—	—	—	245.5	—
0.35	126.1	—	143.6	245.4	—
0.40	126.6	—	143.3	245.7	—
0.45	127.1	—	142.8	245.6	—
0.50	126.6	—	143.3	246.1	—
0.55	126.0	—	144.1	245.7	—
0.60	125.5	—	144.1	245.9	—
0.65	126.7	—	145.5	245.6	—
0.66	126.5	—	145.7	245.7	—
0.67	113.5	—	151.1	245.2	—
0.68	113.7	116.9	152.0	245.2	—
0.70	114.0	117.8	151.9	244.6	—
0.72	115.7	118.5	151.5	ca. 244.5	—
0.74	116.5	118.5	151.9	—	241.0
0.77	116.3	118.3	151.4	—	222.0
0.80	116.4	118.5	151.5	—	202.0
0.83	116.2	118.5	150.5	—	174.0
0.86	116.4	118.6	150.4	—	152.5
0.90	116.3	118.7	—	—	142.0
0.95	116.4	118.8	—	—	120.0
0.96	116.0	118.5	—	—	120.5
0.97	115.3	118.2	—	—	121.0
0.975	115.2	118.2	—	—	121.4
0.98	—	118.2	—	—	122.2
0.985	—	118.0	—	—	122.6
0.995	—	118.1	—	—	122.9
1.00	—	—	—	—	123.4

hervor, die eine Zusammenstellung aller bis 250° gefundenen kalorischen Effekte enthält. Auffällig ist der Sprung in der Umwandlungstemperatur um 10 grad, der sich extrem scharf beim Molenbruch  $x_{\text{HBz}} = 0.66$  vollzieht. Bereits Abweichungen von 0.1–0.2% von dieser Zusammensetzung in Richtung der NaBz-reicheren Proben reichen aus, um diese sprunghafte Änderung zu bewirken. Während bei Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \geq 0.65$  die Umwandlung von einem normalen endothermen

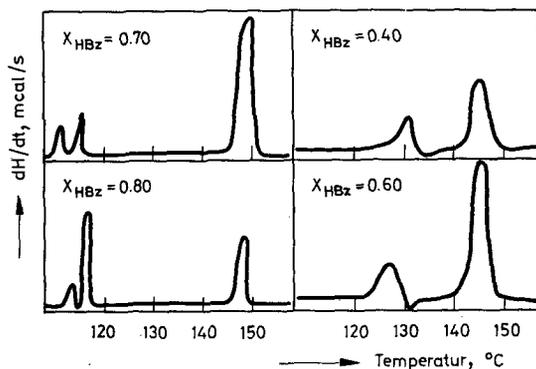


Abb. 1. DSC-Kurven einiger Mischungen beim ersten Aufheizen;  $dT/dt = 1^\circ/\text{min}$

Effekt begleitet ist, schließt sich bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} < 0.65$  an diesen ein schwacher exothermer Effekt an. Da die beiden Piks nicht aufgelöst sind, konnte bei diesen Mischungen die Umwandlungsenthalpie nicht bestimmt werden. Die Abbildung 1 zeigt die DSC-Kurven einiger ausgewählter Mischungen in der Nähe der Umwandlungstemperatur. Worauf die angeführten Unterschiede zurückzuführen sind, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Die verhältnismäßig kleine Umwandlungsenthalpie der Verbindung  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  von 0.45 kcal/Mol spricht dafür, daß der irreversible Übergang [1] von der Tief- in die Hochtemperaturform von keinen tiefgreifenden strukturellen Änderungen begleitet ist. Gleiches spiegelt sich in den in vielem ähnlichen Röntgenbeugungsbildern beider Formen wieder [1].

Die im folgenden gezeigten und diskutierten Thermogramme beziehen sich immer auf Mischungen, in denen die  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ -Verbindung in der Hochtemperaturform vorliegt. Mit dieser Form sind alle weiteren thermischen Effekte völlig reversibel. Zur Erörterung des Phasenverhaltens ist es zweckmäßig, die  $\text{NaBz}/\text{HBz}$ -Mischungen in vier Gruppen einzuteilen:

Die HBz-reichsten Substanzen zeigen beim Aufheizen mit  $8^\circ/\text{min}$  einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur der reinen Säure einen strukturierten endothermen Effekt, der sich bei Erniedrigung der Aufheizgeschwindigkeit mehr oder weniger auflösen läßt. Die entsprechenden DSC-Kurven zeigt die Abbildung 2. Der erste Pik bei  $118.5^\circ$  (Tabelle 1) entspricht dem eutektischen Schmelzen von HBz und der Hochtemperaturform der Verbindung  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ . Bei der

Tabelle 2

Zusammenstellung der Schmelz- und Umwandlungsenthalpien im System NaBz/HBz zwischen Raumtemperatur und 250 °C in [kcal/Mol]

$x_{\text{HBz}}$	1 $\Delta_u H_{116^\circ}$	2 $\Delta_F H_{117-120^\circ}$ exp.	3 $\Delta_F H_{\text{HBz}}$ theor.	4 $\Delta_F H_{\text{exp.}}$ $\Delta_F H_{\text{theor.}}$	5 $\Delta_u H_{\text{exp. } 145^\circ}$	6 $\Delta_u H_{\text{exp. } 145^\circ}$ Diff. von 117°	7 $\Delta_u H_{245^\circ}$
0.05	—	—	—	—	—	—	0.276
0.10	—	—	—	—	—	—	0.609
0.15	—	—	—	—	—	—	1.140
0.20	—	—	—	—	—	—	1.402
0.25	—	—	—	—	—	—	1.782
0.30	—	—	—	—	—	—	2.110
0.33	—	—	—	—	—	—	1.941
0.35	?	—	—	—	0.118	0.118	1.898
0.40	?	—	—	—	0.606	0.606	1.602
0.45	?	—	—	—	0.926	0.926	1.360
0.50	?	—	—	—	1.396	1.396	1.162
0.55	?	—	—	—	1.818	1.818	1.094
0.60	?	—	—	—	2.138	2.138	0.780
0.65	0.410	—	—	—	2.645	2.645	0.533
0.66	0.437	—	—	—	2.641	2.641	0.540
0.67	0.458	—	—	—	2.785	2.785	0.488
0.68	0.445	0.168	0.166	0.002	2.570	2.572	0.492
0.70	0.430	0.456	0.414	0.042	2.405	2.447	0.373
0.72	0.410	0.695	0.662	0.032	2.222	2.254	0.310
0.74	0.418	0.945	0.911	0.034	2.105	2.140	0.216*
0.77	0.394	1.393	1.283	0.110	1.753	1.863	0.133*
0.80	0.348	1.854	1.656	0.198	1.457	1.654	0.050*
0.83	0.278	2.299	2.029	0.270	1.184	1.454	ca. 0.005*
0.86	0.213	2.749	2.401	0.348	0.820	1.168	—
0.90	0.180	3.773	2.898	0.875	—	0.875	—
0.95	0.103	3.927	3.519	0.414	—	0.414	—
0.96	0.080	3.983	3.643	0.340	—	0.340	—
0.97	0.074	4.108	3.767	0.341	—	0.341	—
0.975	0.046	4.102	3.830	0.273	—	0.273	—
0.98	—	4.157	3.892	0.266	—	0.266	—
0.985	—	4.134	3.954	0.180	—	0.180	—
0.995	—	4.037	4.078	-0.041	—	—	—
1.00	—	4.140	4.140	—	—	—	—

- 1)  $0.95 < x_{\text{HBz}} < 1$
- 2)  $0.66 < x_{\text{HBz}} < 0.95$
- 3)  $0.33 < x_{\text{HBz}} < 0.66$
- 4)  $0.00 < x_{\text{HBz}} < 0.33$

Mischung mit  $x_{\text{HBz}} = 0.95$  deutet sich auf der Flanke dieses Piks ein weiterer an, der mit zunehmendem HBz-Gehalt deutlich an Intensität gewinnt und dessen Maximum nach höheren Temperaturen verschoben wird. Er entspricht dem Endschmelzpunkt bei der jeweiligen Zusammensetzung. Die in der Spalte "End-

schmelztemperatur" (Tabelle 1) enthaltenen Temperaturwerte beziehen sich auf das Maximum des Piks, da dieses bei scharfen Effekten am ehesten mit der Endschmelztemperatur übereinstimmt. Die Angabe der "onset-Temperatur" wäre hier wenig sinnvoll. Es sei vorweggenommen, daß sich die in dieser Spalte enthaltenen Werte für die Mischungen von  $x_{\text{HBz}} = 0.74$  bis  $x_{\text{HBz}} = 0.90$  auf die Punkte beziehen, wo die Grundlinie wieder erreicht wird.

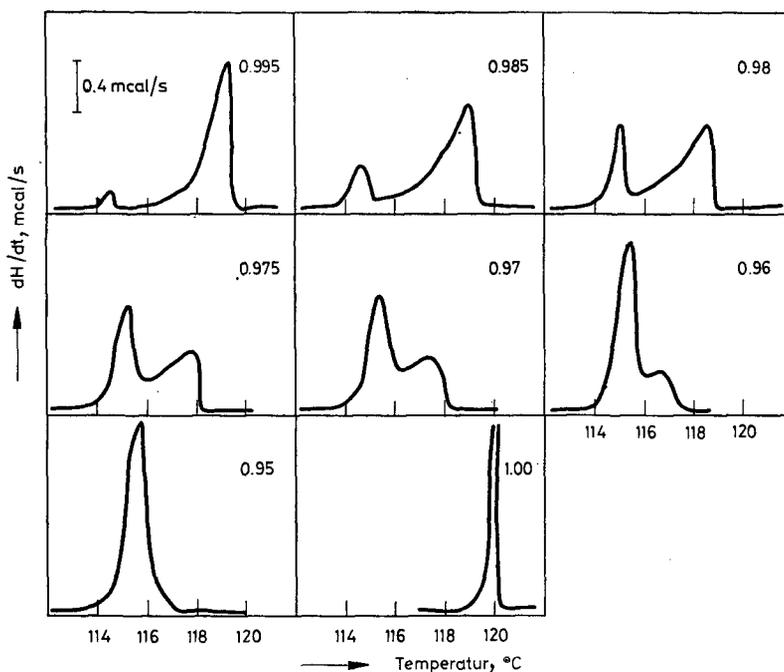


Abb. 2. DSC-Kurven der Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \geq 0.95$ ;  $dT/dt = 1^\circ/\text{min}$ ; Einwaage  $\approx 3.7$  mg

Bei diesen sehr flachen, sich teilweise über mehrere zehn Grade erstreckenden Piks stimmen die so ermittelten Temperaturwerte am besten mit den entsprechenden unter dem Heitzmikroskop ermittelten Werten überein. Trägt man das Verhältnis der eutektischen Schmelzwärme zur gesamten Schmelzwärme als Funktion des Molenbruches der HBz auf, so erhält man eine Gerade, die bei  $x_{\text{HBz}} = 0.95$  den Wert 1 erreicht (Abb. 3). Die eutektische Zusammensetzung entspricht dem Wert  $x_{\text{HBz}} = 0.95 \pm 0.002$ .

Bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} < 0.95$  steigt der Endschmelzpunkt zunächst schnell an. Ab  $x_{\text{HBz}} \leq 0.86$  tritt bei  $151.5^\circ$  ein weiterer Effekt auf, dessen Intensität bis  $x_{\text{HBz}} = 0.66$  linear (Abb. 6) wächst. Die entsprechenden DSC-Kurven zeigt die Abb. 4. Erwartungsgemäß tritt der dem Eutektikum entsprechende Pik letztmalig bei der Mischung mit  $x_{\text{HBz}} = 0.67$  auf. Mit kleiner werdendem Molenbruch

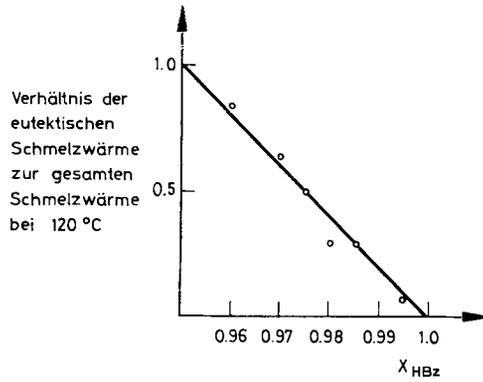


Abb. 3. Darstellung des Verhältnisses von eutektischer Schmelzwärme zur gesamten Schmelzwärme bei 120°

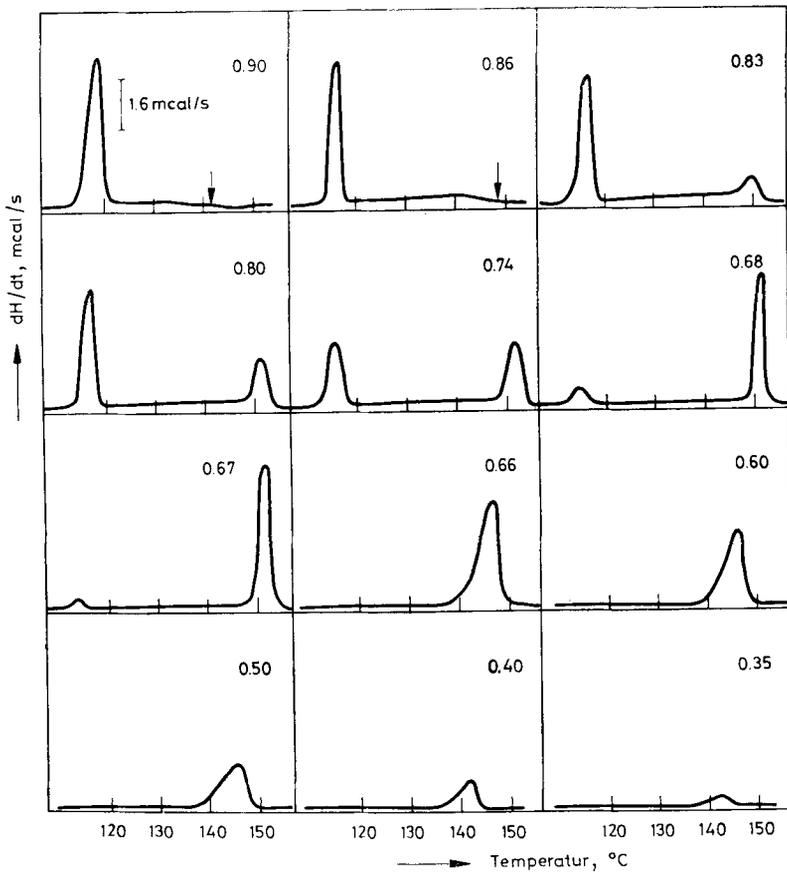


Abb. 4. DSC-Kurven der Mischungen mit  $x_{HBz} < 0.95$  zwischen 110 und 150°;  $dT/dt = 8^\circ/\text{min}$ ; Einwaage  $\approx 6$  mg

fällt auch die Intensität des 150°-Piks. Letztmalig nachweisbar ist er bei  $x_{\text{HBz}} = 0.35$ . Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß sich dessen Temperatur wiederum bei  $x_{\text{HBz}} = 0.65$  sprunghaft ändert, diesmal allerdings um ca. 6° in der gegenläufigen Richtung wie bei der Umwandlung Tieftemperaturform/Hochtemperaturform.

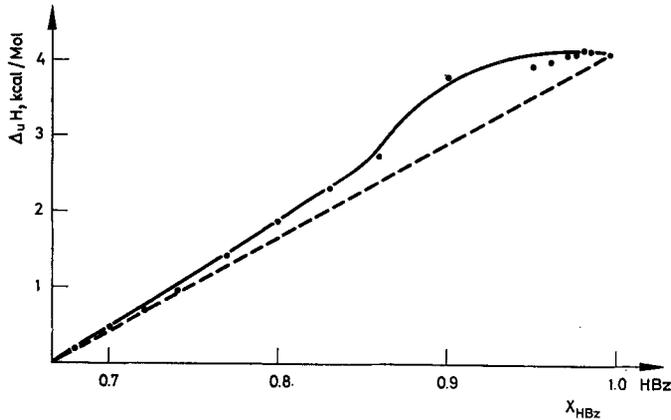


Abb. 5. Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden und experimentell gefundenen Schmelzwärmen der "HBz" bei 117°; ● Meßwerte, - - - theoretische Schmelzpunktkurve

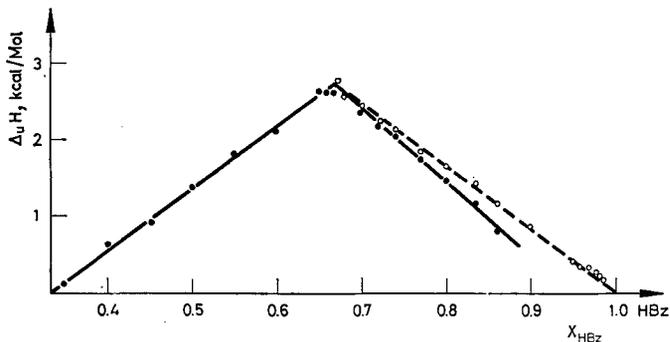


Abb. 6. Gefundene und korrigierte Umwandlungswärmen bei 145°; ● Meßwerte, -o--o- Meßwerte korrigiert

Temperaturabhängige röntgenografische und IR-spektroskopische Untersuchungen sprechen dafür, daß bei dieser Umwandlung die Hochtemperaturform der  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ -Verbindung in die  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung und eine Lösung von  $\text{NaBz}$  in  $\text{HBz}$  zerfällt. Gemäß dieser Deutung sollte man das Maximum der Umwandlungsenthalpie bei  $x_{\text{HBz}} = 0.66$  erwarten, während in Richtung  $x_{\text{HBz}} = 0.33$  bzw. 1.00 ein linearer Abfall nach Null eintreten sollte. Aus Abb. 6 geht

hervor, daß Abweichungen von diesem erwarteten Verlauf bei den HBz-reichen Mischungen auftreten. Erstens sind Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.86$  bereits vor Erreichen der Umwandlungstemperatur geschmolzen und zweitens schneidet die experimentelle Gerade die Abszisse bereits bei  $x_{\text{HBz}} = 0.94$ . Der Grund dafür liegt darin, daß in allen Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.66$  ab  $117^\circ$  eine flüssige HBz-Phase auftritt, die ab diesem Punkt und vor Erreichen der eigentlichen Umwandlungstemperatur einen mehr oder weniger großen Teil der  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ -Verbindung auflöst, wobei  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$  und flüssige, mit NaBz gesättigte HBz entstehen. Dieser Effekt muß sich insbesondere bei den HBz-reichen Substanzen auswirken. Die eindrucksvolle Bestätigung dieses Konzeptes vermittelt die Abb. 5 die die theoretischen Schmelzenthalpien der HBz (wobei angenommen wird, daß jede Mischung aus der maximal möglichen Menge  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ -Verbindung und freier HBz besteht) den experimentell gefundenen Werten für das Eutektikum gegenüberstellt. Bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.86$  sind die Enthalpiewerte für den Gesamtschmelzvorgang mit zu den Schmelzwerten des Eutektikums gerechnet worden (Auflösung prinzipiell unmöglich), während in den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \leq 0.86$  die teilweise Auflösung vor Erreichen der  $145^\circ$ -Umwandlung zu dieser hinzugerechnet wurde. Addiert man die Differenz zwischen beobachteten und theoretisch zu erwartenden Schmelzenthalpien bei  $117^\circ$  zu den Meßwerten der  $150^\circ$ -Umwandlung dazu (5. und 6. Spalte in Tabelle 2), so liegen die so korrigierten Werte auf einer Geraden, die die Abszisse nun bei  $x_{\text{HBz}} = 1.00$  schneidet (Abb. 6). Die Umwandlungsenthalpie des  $150^\circ$ -Effektes, wie sie sich aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden in Abb. 8 bei  $x_{\text{HBz}} = 0.66$  ergibt, liegt bei  $\Delta_u H = 2.75 \pm 0.04$  kcal/Mol.

Beim weiteren Erwärmen der Mischung mit  $x_{\text{HBz}} \leq 0.86$  findet eine zunehmende Auflösung der  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung durch die flüssige HBz-Phase statt. Der Endschmelzpunkt der Mischungen steigt bis  $x_{\text{HBz}} = 0.74$  schnell an, ab  $x_{\text{HBz}} \leq 0.72$  erfolgt eine neuerliche Umwandlung bei  $245^\circ$ , die als Zerfall der  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung in festes NaBz und mit NaBz gesättigte HBz gedeutet werden soll. Für diese Deutung gibt es keine direkten Bestätigungen. Denkbar wäre beispielsweise auch eine Phasenumwandlung der  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$ -Verbindung. Für die erstere Möglichkeit spricht aber der Befund, daß beim Abschrecken einer Mischung mit  $x_{\text{HBz}} = 0.33$  von  $250^\circ$  auf Raumtemperatur das neuerliche Aufheizen die Reaktion von HBz mit NaBz beim Schmelzpunkt der HBz anzeigt [6], was sehr dafür spricht, daß oberhalb  $250^\circ$  freies NaBz vorlag. Die Deutung des  $245^\circ$ -Effektes als Sieden der HBz scheidet aus drei Gründen aus: 1) Sämtliche untersuchten Substanzen zeigten keinerlei Gewichtsverlust (Verwendung der verschlossenen Probenkapseln). 2) Die Größe des kalorischen Effektes müßte dem Molenbruch der HBz direkt proportional sein und dürfte nicht bei  $x_{\text{HBz}} \approx 0.3$  ein Maximum durchlaufen. 3) Erhitzen der Proben in offenen Kapseln ergibt im Anschluß an den  $245^\circ$ -Effekt einen weiteren bei ca.  $270^\circ$ , bei der die HBz aus den mit NaBz-gesättigten Lösungen verdampft.

Die DSC-Kurven der Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \leq 0.72$  sind in Abb. 7 für Temperaturen oberhalb  $150^\circ$  gezeigt. Eine Besonderheit, die aus den vorliegenden Unter-

suchungen nicht eindeutig erklärt werden kann, tritt bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \leq 0.25$  auf. Bei  $x_{\text{HBz}} = 0.05$  und  $0.10$  erfolgt die Umwandlung bereits bei  $230^\circ$ , bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} = 0.15 - 0.25$  je nach der thermischen Vorgeschichte zwischen  $230$  und  $245^\circ$ , wobei auch aufgespaltene Effekte auftreten. Sehr langsames Abkühlen begünstigt stets das Auftreten des  $245^\circ$ -Piks beim nächsten Aufheizen. Je schneller das Abkühlen erfolgte, umso größer ist die Inten-

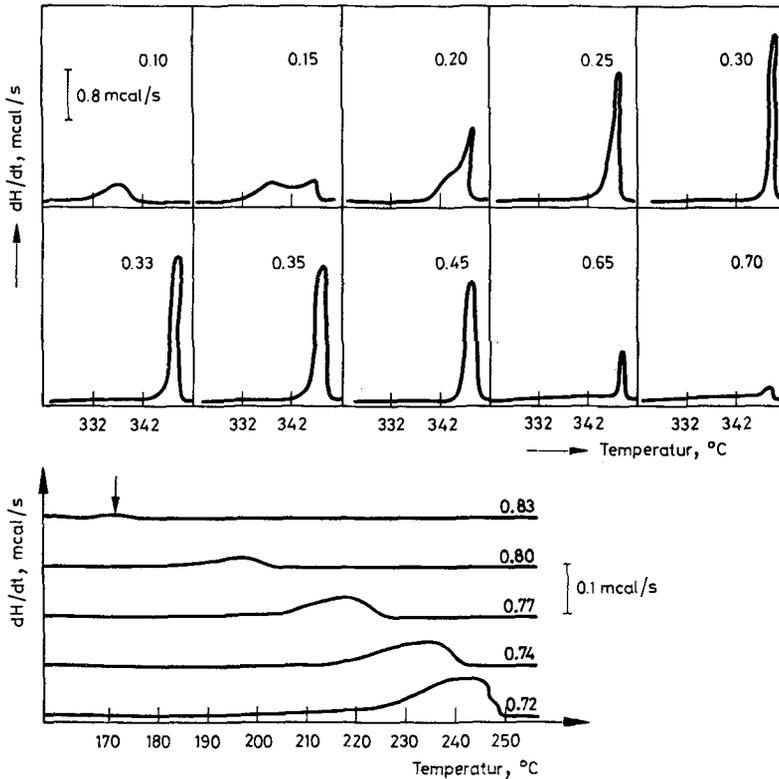


Abb. 7. DSC-Kurven der Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} \leq 0.72$  oberhalb  $150^\circ$ ;  $dT/dt = 8^\circ/\text{min}$

sität des bei tieferen Temperaturen vorgelagerten Piks, bis schließlich bei raschem Abkühlen nur noch dieser auftritt. Das könnte dafür sprechen, daß bei den sehr HBz-armen Gemischen die Abkühlung mit endlichen Geschwindigkeiten stets ein mehr oder weniger gestörtes Gitter von  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$  erzeugt. Möglich wäre auch der Einbau von HBz in  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$  in fester Phase. Röntgenografisch gibt es dafür keine eindeutigen Belege, da beim Aufheizen der  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung nicht zwischen der temperaturabhängigen Verschiebung der Reflexlagen und der entsprechenden Verschiebung, bedingt durch Mischkristallbildung mit HBz, unterschieden werden kann.

Die gefundenen Umwandlungswärmen sind in Abb. 8 grafisch dargestellt. Man erkennt zwei Äste, die sich bei  $x_{\text{HBz}} = 0.30$  schneiden. Der linke beginnt bei  $x_{\text{HBz}} = 0$ , der rechte endet schon bei  $x_{\text{HBz}} = 0.80$ . Das muß aber so sein, da bei  $245^\circ$  die Löslichkeit der HBz für NaBz schon so groß ist, daß die HBz-reichen Mischungen durchgeschmolzen sind. Bei den Mischungen von  $x_{\text{HBz}} = 0.74 - 0.80$  wurde die Enthalpie des Endschmelzeffektes unterhalb  $245^\circ$  mit in Rechnung gesetzt. (Gesternnte Werte in der letzten Spalte von Tabelle 2.)

Daß sich die beiden Kurvenäste nicht, wie zu erwarten wäre, bei  $x_{\text{HBz}} = 0.33$  schneiden, kann folgende Ursachen haben: Bei den Mischungen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.33$  ist immer eine flüssige Phase vorhanden, die mit steigender Temperatur NaBz aus der 2 : 1-Verbindung herauslöst. Damit steht aber bei  $245^\circ$  weniger 2:1 = Verbindung zur Verfügung, als es der Zusammensetzung entspricht. Da sich die Auflösung mit Sicherheit über den ganzen Temperaturbereich von  $145^\circ$  bis  $245^\circ$

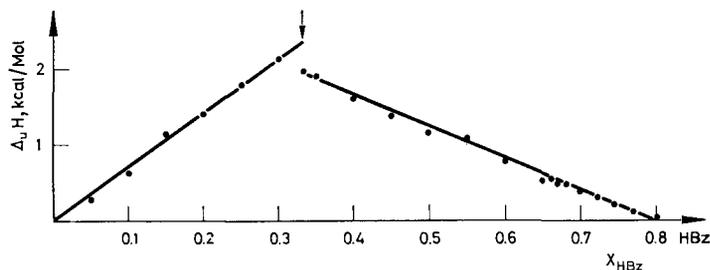
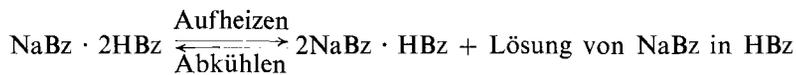


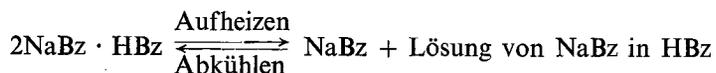
Abb. 8. Umwandlungswärmen bei  $245^\circ$

erstreckt, anfangs jedoch nur sehr kleine Mengen umgesetzt werden, kann es sein, daß ein Teil der Wärme umgesetzt wird, ehe das Gerät wegen seiner endlichen Ansprechschwelle anzeigt [7]. Schließlich ist der Endzustand als Folge der Auflösung unterhalb  $245^\circ$  – mit NaBz gesättigte HBz-Lösung und unveränderte  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung – nicht identisch mit dem nach der  $245^\circ$ -Umwandlung – mit NaBz gesättigte HBz-Lösung und festes NaBz. Als Folge davon kann die Umwandlungsenthalpie der Substanzen mit  $x_{\text{HBz}} > 0.33$  deutlich kleiner ausfallen. Daher erscheint es sinnvoller, als theoretischen Wert für die Umwandlungsenthalpie der 2 : 1-Verbindung bei  $245^\circ$  den anzugeben, den man durch Verlängerung des linken Kurvenastes bis  $x_{\text{HBz}} = 0.33$  zu  $\Delta_u H = 2.35 \pm 0.10$  kcal/Mol erhält. Vergleicht man die Kurven des ersten und der nachfolgenden Aufheizvorgänge miteinander, dann muß neben der thermodynamischen Reversibilität noch die kinetische Seite beachtet werden. Mit Ausnahme der Tieftemperatur  $\rightarrow$  Hochtemperaturumwandlung der Verbindung  $\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  sind alle weiteren Umwandlungen reversibel. Die peritektische Reaktion des  $150^\circ$ -Effektes



verläuft auch beim Abkühlen ausreichend schnell.

Die kalorischen Werte von 1. und 2. Aufheizen sind stets nahezu identisch; geringfügige Abweichungen der Wiederholungsmessung betreffen die Temperaturlage und die Form der Piks. Dagegen übt die Abkühlgeschwindigkeit auf die peritektische Reaktion



einen drastischen Einfluß aus (Abb. 9, Tabelle 3). Die Mischung mit  $x_{\text{HBz}} = 0.30$  dürfte auch beim zweiten Aufheizen nur den Effekt bei 245° zeigen. Schreckt man

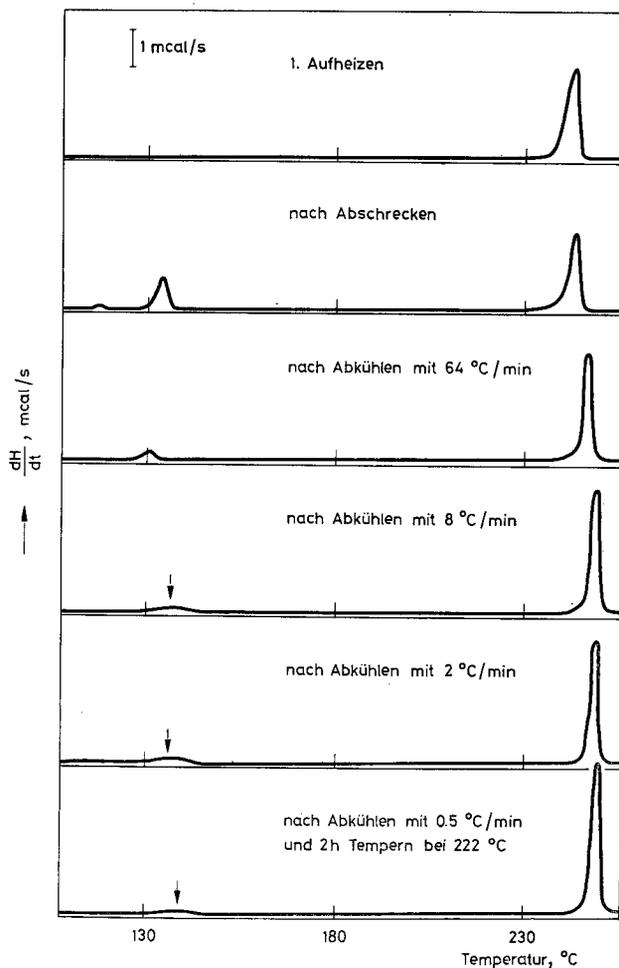


Abb. 9. DSC-Kurven einer Mischung mit  $x_{\text{HBz}} = 0.30$  nach verschiedener thermischer Vorbehandlung;  $dT/dt = 8^\circ/\text{min}$ ; Einwaage: 6 mg

die erstmals auf 250° erhaltene Substanz auf Raumtemperatur ab, so werden die Verhältnisse in der Schmelze teilweise konserviert. Bei 120° schmilzt "freie" HBz, die in einem nachfolgenden flachen exothermen Effekt [6] mit NaBz zur NaBz · 2HBz-Verbindung reagiert. Letzterer zeigt die für ihn typische Umwand-

Tabelle 3

Zusammenstellung einiger Messungen am Gemisch mit  $x_{\text{HBz}} = 0.30$  bei verschiedener thermischer Vorbehandlung

Vorbehandlung	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta_u H_1, \text{kcal/Mol}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta_u H_2, \text{kcal/Mol}$
1. Aufheizen	—	—	237.9	2.110
Abschrecken	139.9	0.869	238.2	1.674
Kühlung mit 64°/min	133.6	0.423	242.6	1.721
Kühlung mit 32°/min	133.6	0.300	243.5	1.773
Kühlung mit 16°/min	131.4	0.291	244.1	1.824
Kühlung mit 8°/min	130.4	0.217	245.1	1.859
Kühlung mit 2°/min	130.2	0.185	245.7	1.888
Kühlung mit 0.5°/min	134.5	0.098	246.0	2.021
Kühlung mit 0.5°/min und 2h Tempern bei 495 K	134.5	0.096	246.4	2.039

lung bei 150°. Ein Teil der NaBz · 2HBz-Verbindung bildet sich bereits beim Erstarren der HBz-reichen flüssigen Phase, wie die weiteren Thermogramme belegen. Bei Abkühlgeschwindigkeiten  $\leq 64^\circ/\text{min}$  tritt im Tieftemperaturbereich mit abnehmender Intensität nur noch die 145°-Umwandlung auf. Daß selbst nach Abkühlen mit 0.5°/min und nachfolgendem 2h-igem Tempern bei 220° der 145°-Pik nicht völlig verschwunden ist, spricht für die starke Hemmung der peritektischen Rückreaktion bei 245°. Gleiches geht aus der Tabelle 3 hervor. Sie zeigt, daß die Umwandlungsenthalpie bei 245° bei raschem Abkühlen um 20% von ihrem Sollwert abweichen kann. Der Fehlbetrag findet sich modifiziert in der 145°-Umwandlung wieder.

Für die Gewinnung richtiger Temperatur- und Enthalpiewerte (Tabelle 1, Abb. 4 und 7) aus den DSC-Kurven ist daher folgendes zu beachten:

1. Die Enthalpien der bei 145° liegenden Umwandlung lassen sich sowohl aus den Kurven der 1. als auch der nachfolgenden Messungen, die der Hochtemperaturumwandlung bei 245° dagegen nur aus denen des 1. Aufheizens bestimmen.

2. Die genaue Temperatur des 145°-Piks kann man aus den ursprünglichen DSC-Kurven und – wenn danach genügend langsam abgekühlt wird – auch aus den folgenden Messungen entnehmen. Dagegen spiegeln sich die wahren Temperaturen der 245°-Umwandlung am besten in den Wiederholungsmessungen nach vorangegangenen langsamem Abkühlen wieder. Insbesondere bei den HBz-armen Mischungen kommt diese Umwandlung beim ersten Aufheizen bei zu niedriger Temperatur; die Piks sind außerdem ziemlich breit, während sie in der Wieder-

holung bedeutend schärfer ausfallen. Wahrscheinlich lassen die gewählten Präparationsbedingungen die Ausbildung eines ungestörten Kristallgitters nicht zu.

Abschließend ergibt sich aus den vorliegenden Untersuchungen das in der Abb. 10 gezeigte Phasendiagramm des Systems NaBz/HBz. Die Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturform der NaBz · 2HBz-Verbindung wurde nicht aufgenommen, da über ihre Reversibilität nichts ausgesagt werden kann. Der Bereich oberhalb 250° war aus experimentellen Gründen nicht zugänglich. Wenn die gegebene Deutung der 245°-Umwandlung richtig ist, dann müßte auf einer gekrümmten Kurve die Schmelztemperatur von reinem NaBz bei 419° erreicht werden.

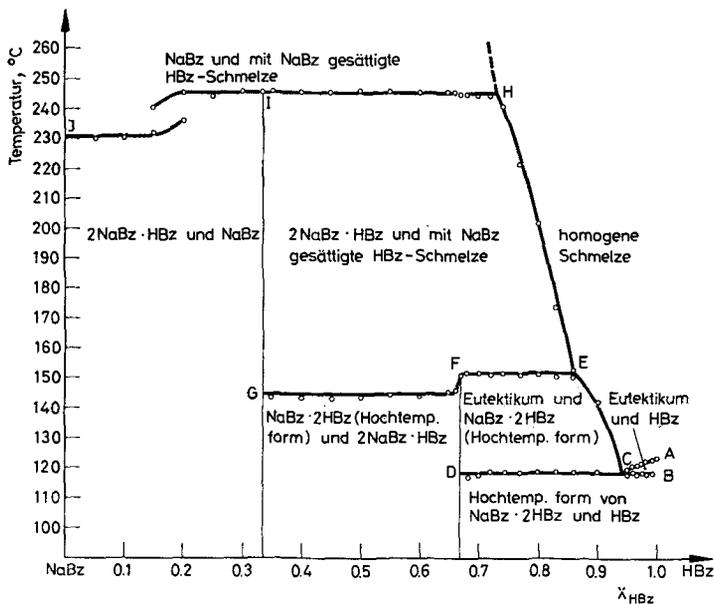


Abb. 10. Das Phasendiagramm des Systems NaBz/HBz zwischen Raumtemperatur und 250°

Die Schmelzpunkte reiner HBz bzw. einer Mischung mit der eutektischen Zusammensetzung  $x_{HBz} = 0.95$  entsprechen den Punkten A und C der Abb. 10. Mischungen, deren Zusammensetzungen zwischen B und D (beide exklusive) liegen, beginnen bei der eutektischen Temperatur zu schmelzen. Für Substanzen zwischen C (exklusive) und A wird entlang der Linie CA der Endschmelzpunkt erreicht. Dasselbe trifft für Mischungen zwischen C (exklusive) und E (inklusive) entlang CE zu. Bei den HBz-ärmeren Mischungen zwischen E und G (beide exklusive) zerfällt bei der peritektischen Temperatur die Hochtemperaturform der 1NaBz · 2HBz-Verbindung in die 2NaBz · HBz-Verbindung (G) und eine mit NaBz gesättigte HBz-Schmelze der Zusammensetzung E. Beim weiteren Erwärmen

ändert sich unter teilweiser Auflösung der  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ -Verbindung die Zusammensetzung der gesättigten Lösung und längs EH wird für Mischungen zwischen E (exklusive) und H (inklusive) der Endschmelzpunkt erreicht. Schließlich erleiden Substanzen zwischen H und J (beide exklusive) einen erneuten peritektischen Zerfall der  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$ -Verbindung in NaBz und eine Schmelze der Zusammensetzung H.

### Literatur

1. H. J. FLAMMERSHEIM, Teil I, Kristall u. Technik, 9 (1974) 299.
2. H. G. MCADIE, J. Thermal Anal., 3 (1971) 79.
3. Disc. Manual (1972).
4. H. M. HEUVEL und K. C. J. B. LIND, Anal. Chem. 42 (1970) 1044.
5. W. P. BRENNAN, B. MILLER und I. C. WHITWELL, Ind. Eng. Chem., Fundam., 8 (1969) 314.
6. H. J. FLAMMERSHEIM, Teil III, Kristall u. Technik, 9 (1974) 313.
7. G. J. DAVIS und R. S. PORTER, J. Thermal Anal., 1 (1969) 449.

RÉSUMÉ — On a étudié le système benzoate de sodium/acide benzoïque par analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X à température variable. Les résultats obtenus ont permis d'établir le diagramme de phases entre la température ambiante et  $250^{\circ}\text{C}$ . De plus, les enthalpies de transformation de chacun des complexes  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  et  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$  ont été déterminées. L'influence des conditions de la préparation ainsi que celle de l'histoire thermique des composés sont discutées.

ZUSAMMENFASSUNG — Mittels der Differential Scanning Calorimetry und der temperaturabhängigen Röntgenbeugung wurde das Phasenverhalten des Systems Natriumbenzoat/Benzoesäure untersucht. Die erhaltenen Daten ermöglichten die Aufstellung des Phasendiagramms zwischen Raumtemperatur und  $250^{\circ}\text{C}$ . Gleichfalls wurden die Umwandlungsenthalpien zweier Formen einer  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$ -Verbindung und der  $2\text{NaBz} \cdot 1\text{HBz}$ -Verbindung bestimmt. Der Einfluß der Präparationsbedingungen und der thermischen Vergangenheit wird diskutiert.

Резюме — При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и метода дифракции рентгеновских лучей в зависимости от температуры исследована система бензоат натрия (NaBz) — бензойная кислота (HBz). На основе полученных данных построены фазовые диаграммы в интервале температур от  $20^{\circ}$  до  $250^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, определены энтальпии превращения двух форм комплекса  $1\text{NaBz} \cdot 2\text{HBz}$  и одной формы комплекса  $2\text{NaBz} \cdot \text{HBz}$ . Обсуждено влияние условий получения и термической предистории образцов.