Die Schmelzenthalpie des Benzils und 4-Nitrophenols

Melting Enthalpy of Benzil and 4-Nitrophenol

Untersuchung von Benzil und 4-Nitrophenol; Calorimetrie; Schmelzenthalpie

H. J. BOOSS und K. R. HAUSCHLDT

Siemens AG., Erlangen

Eingegangen am 16. Mai 1972

Bei der Verwendung des Benzils und 4-Nitrophenols als calorimetrische Eichsubstanzen fällt auf, daß sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten, aber keine mit den angegebenen Schmelzenthalpien besteht. Wir haben daher einen Meßvergleich unter Verwendung von 8 weiteren calorimetrischen Eichsubstanzen durchgeführt.

Calorimeter: DSC-1, Perkin Elmer.

Anzeigegerät: 5 mV-Schreiber, Siemens AG.

Vergleichsnormale: Saphir. Für diese Substanz besteht Übereinstimmung zwischen den Werten von Furukawa u. Ginnings [6] und Ditmars u. Douglas [5] an Einkristallen von α -Al₂O₃. Die Abweichung gegenüber Kelley [7] beträgt + 0,4–0,9% und gegenüber amorphem Aluminiumoxid –2 bis –3% [10].

Probengewicht: 3–6 mg. Nach Einwaage und Deckelverschluß des Aluminiumbehälters erfolgte zusätzlich eine Versiegelung. Hierzu wird ein flüssiger Kunststoff auf den Deckel aufgetropft, der nach Erwärmen den Deckel sicher verschließt; vor und nach dem Schmelzvorgang wird die Gewichtskonstanz der Probe überprüft. Für niedrigschmelzende Substanzen wurde in Dichlormethan gelöstes Polysulfon, für höherschmelzende Epoxidharz CY 205® und Härter HT 972®, CIBA Geigy AG, zur Versiegelung verwendet. Aufheizgeschwindigkeit 2 K/min, Anzeigeempfindlichkeit 8,35 mJ/sec. Alle verwendeten Substanzen waren Merck-Laborpräparate 99%, die vor der Verwendung umkristallisiert wurden.

Von allen wurde der Schmelzpunkt mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 1, Mettler, kontrolliert und Übereinstimmung mit dem Literaturwert innerhalb einer Abweichung von 0,05–0,1° gefunden; nur bei 1,4-Dichlorbenzol betrug die Abweichung +0,3°.

In Tab. 1 sind unsere Ergebnisse zusammengestellt. Sie enthält Schmelzpunkt, Anzahl der Messungen und Standardabweichung, sowie den Literaturwert. Wie man sieht, sind die ersten 8 Werte mit großer Genauigkeit reproduzierbar. Die Abweichungen bei den beiden letzten Werten sind so groß, daß sie nicht auf Unterschiede in der Reinheit der verwendeten Substanzen zurückgeführt werden können.

Da meist niedrigere Werte angegeben werden, die aus Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen

Tabelle 1

	Substanz	Schmelzenthalpie (kJ/Mol · K)					
		Schmelzpunkt °C	<i>n</i>	Eigener Wert	<i>S</i> %	Literaturwert	<i>S</i> %
1	3-Nitroanilin [1]	111,8	20	23,6	0,9	23,7	0,5
2	4-Nitroanilin [1]	147,5	20	21,1 ₅	0,6	21,1	0,5
3	4-Nitrobenzoesäure [1]	239,2	20	36,9	1	36,9 ₈	0,5
4	1,2-Dinitrobenzol [1]	116,9 ₈	20	22,7 ₅	0,6	22,8 ₆	0,5
5	1,3-Dinitrobenzol [1]	90,0 ₈	20	17,3 ₅	0,7	17,3 ₈	0,5
6	1,4-Dinitrobenzol [1]	173,5	20	28,1	1	28,1 ₄	0,5
7	3-Nitrophenol [8]	96,8	20	21,3	0,8	21,3 ₅	0,5
8	1,4-Dichlorbenzol [11]	53,0	20	18,0 ₅	0,8	18,1 ₇	1
9	Benzil [2]	94,9	89	22,6 ₉	0,8	19,3 ₉	—
10	4-Nitrophenol [3,4,9]	113,6	60	19,3	1,2	15,9 16,5 ₄ 24,2	— — —

n = Anzahl der Messungen.

berechnet sind, liegt die Vermutung nahe, daß bei der Bestimmung Unterkühlungseffekte aufgetreten sind. Hierauf hat insbesondere Skau [8] hingewiesen. Da unsere Messungen Direktbestimmungen sind, halten wir die angegebenen Werte für zutreffend.

Literatur

- Andrews, D. H., Lynn, G., Johnston, J.: J. Am. Chem. Soc. **48**, 1274–1287 (1926).
- Bogokawjlenski, A.: Chem. Z. **1905**, II, 945–946.
- Campbell, A. N., Campbell, A. J. R.: Canad. J. Res. B **19**, 73–79 (1941).
- Carrick, L. L.: J. Phys. Chem. **25**, 650 (1922).
- Ditmars, D. A., Douglas, T. B.: J. Res. NBS **75A**, 401–420 (1971).
- Ginnings, D. C., Furukawa, G. T.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 522–527 (1953).
- Kelley, K. K.: US Bur. Mines Bull. **1949**, 476; **1960**, 584.
- Skau, E. L.: J. Phys. Chem. **39**, 761–767 (1935).
- Timmermans, J.: Bull. Soc. Chim. Belge **44**, 17–40 (1935).
- Treadwell, W. D., Terebisi, L.: Helv. Chim. Acta **16**, 922–939 (1933).
- Überreiter, K., Orthmann, H. J.: Z. Naturforsch. **5a**, 101–110 (1950).

Dr. H. J. Boos
Siemens AG.
Zentrale Forschung u. Entwicklung
Kunststoffe
D-8250 Erlangen, Postfach 325