

**EUR 302.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

KRITISCHE DATEN VON DIPHENYL  
UND DEN TERPHENYLLISOMEREN

von

F. W. REITER

1963



ORGEL PROGRAMM

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt ;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 40,— bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558 ;
- an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY — New York — Konto Nr. 121.86 ;
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. — 10 Moor-gate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben : « EUR 302. d — Kritische Daten von Diphenyl und den Terphenyl-Isomeren ».

## EUR 302.d

### CRITICAL DATA OF DIPHENYL AND TERPHENYL ISOMERS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community — EURATOM  
Orgel Program  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Heat Exchanges Service  
Brussel, May 1963 — pages 17 — figure 1

The critical temperature of diphenyl, the terphenyls and a terphenyl mixture was determined by measuring the temperature at which the meniscus disappears in a closed capillary filled with the critical quantity. The critical pressure was determined by extrapolation of vapour pressure data up to the critical temperature and the critical density by use of the law rectilinear diameter (Cailletet-Mathias).

## EUR 302.d

### CRITICAL DATA OF DIPHENYL AND TERPHENYL ISOMERS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community — EURATOM  
Orgel Program  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Heat Exchanges Service  
Brussel, May 1963 — pages 17 — figure 1

The critical temperature of diphenyl, the terphenyls and a terphenyl mixture was determined by measuring the temperature at which the meniscus disappears in a closed capillary filled with the critical quantity. The critical pressure was determined by extrapolation of vapour pressure data up to the critical temperature and the critical density by use of the law rectilinear diameter (Cailletet-Mathias).

## EUR 302.d

### CRITICAL DATA OF DIPHENYL AND TERPHENYL ISOMERS by F.W. REITER

European Atomic Energy Community — EURATOM  
Orgel Program  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Heat Exchanges Service  
Brussel, May 1963 — pages 17 — figure 1

The critical temperature of diphenyl, the terphenyls and a terphenyl mixture was determined by measuring the temperature at which the meniscus disappears in a closed capillary filled with the critical quantity. The critical pressure was determined by extrapolation of vapour pressure data up to the critical temperature and the critical density by use of the law rectilinear diameter (Cailletet-Mathias).



**EUR 302.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

KRITISCHE DATEN VON DIPHENYL  
UND DEN TERPHENYLYSOMEREN

von

F. W. REITER

1963



ORGEL PROGRAMM

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG .....	5
1. EINLEITUNG .....	6
2. EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1. Beschreibung der Apparatur .....	6
2.2. Durchführung der Versuche .....	7
2.3. Versuchssubstanzen .....	9
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
3.1. Auswertung der Messungen .....	10
3.2. Fehlerabschätzung .....	12
3.3. Vergleich mit anderen Autoren .....	13
3.4. Bemerkungen über eine mögliche Anisotropie des flüssigen o-Terphenyls .....	13
4. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG	





## KRITISCHE DATEN VON DIPHENYL UND DEN TERPHENYL-ISOMEREN

### ZUSAMMENFASSUNG

Die kritische Temperatur von Diphenyl, den Terphenyl-Isomeren und einer Terphenylmischung wurde bestimmt durch Messung der Temperatur, bei der der Flüssigkeitsmeniskus in einer geschlossenen Kapillare verschwindet, die mit der kritischen Menge gefüllt ist. Der kritische Druck wurde durch Extrapolation der Dampfdruckkurve bis zur kritischen Temperatur und die kritische Dichte mit Hilfe der Cailletet-Mathias'schen Regel bestimmt.

### SUMMARY

The critical temperature of diphenyl, the terphenyls and a terphenyl mixture was determined by measuring the temperature at which the meniscus disappears in a closed capillary filled with the critical quantity. The critical pressure was determined by extrapolation of vapour pressure data up to the critical temperature and the critical density by use of the law of rectilinear diameter (Cailletet-Mathias).

## 1. EINLEITUNG

Die Kenntnis der kritischen Daten ist für die Berechnung gewisser physikalischer Eigenschaften, die bisher unbekannt sind oder die einer direkten Messung nicht oder nur schwer zugänglich sind, von Interesse. Diese Berechnungen basieren auf dem Theorem der übereinstimmenden Zustände. So ist zur Berechnung der Oberflächenspannung nach der Eötvös'schen Regel die Kenntnis der kritischen Temperatur, zur Berechnung des Dampfdruckes nach der Ramsay-Young'schen Regel die Kenntnis der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes notwendig, während zur Ermittlung der Zustandsgleichung von realen Gasen und Dämpfen nach der reduzierten van der Waals'schen Gleichung alle kritischen Größen benötigt werden. Die Verdampfungswärme lässt sich gleichfalls über das Theorem der übereinstimmenden Zustände berechnen, wenn die kritische Temperatur und die Verdampfungswärme bei einer Temperatur bekannt sind.

Soweit uns bekannt geworden ist, ist von den hier interessierenden Stoffen nur die kritische Temperatur von Diphenyl von Cork (R. 1) und Mandel and Ewbank (R. 2) direkt bestimmt worden, während die kritischen Temperaturen der Terphenyle von R. 2 aus Messungen der Flüssigkeits- und Dampfdichte extrapoliert sind.

In dieser Arbeit wurden die kritischen Temperaturen direkt gemessen, während die kritischen Drucke und Dichten extrapoliert wurden. Beim Diphenyl, das am kritischen Punkt noch eine gute thermische Stabilität aufweist, wurde die kritische Temperatur bestimmt als Mittelwert der Temperaturen, bei denen der Meniskus im Röhrchen verschwindet und wiedererscheint. Bei den Terphenylen, die am kritischen Punkt nur noch sehr geringe thermische Stabilität besitzen, wurden die Proben aus einer vorgeheizten Zone in den heissen Ofen fallen gelassen und nur das Verschwinden des Meniskus beobachtet.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1. Beschreibung der Apparatur

Die Untersuchungen wurden durchgeführt in Quarzrohren von 10 cm Länge, 4 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke. Jedes Röhrchen ist gefüllt mit soviel Substanz, dass die eingefüllte Menge dividiert durch das Innenvolumen des Röhrchens etwa gleich der kritischen Dichte der eingefüllten Substanz ist. Die zunächst unbekannt

kritischen Dichten wurden R. 2 entnommen. Geringe Abweichungen von einigen % der eingefüllten Menge von der "kritischen Menge" sind ohne Einfluss auf die Untersuchungen, während stärkere Abweichungen nach oben oder unten bewirken, dass der Meniskus nicht wie gewünscht im mittleren Teil des Röhrchens sondern am oberen oder unteren Ende verschwindet. Nach der Füllung werden die Röhrchen evakuiert und bei laufender Pumpe abgeschmolzen. Am oberen Ende wird jedes Röhrchen mit einem Glashaken versehen, um es mittels eines Metallfadens schnell aus der heissen Zone des Ofens ziehen zu können. Die gefüllten Quarzampullen befinden sich während des Versuches in einem weiteren dünnwandigen Quarzrohr, auf das 0,2 mm dicker, spektralreiner Platindraht gewickelt ist, dessen Widerstand zur Temperaturmessung dient. Der Widerstand wird mit einer Wolff-Thomsonbrücke gemessen. Das Widerstandsthermometer ist mehrere Stunden bei 900°C gealtert und bei 0°, 100° und 444,6°C geeicht. Die Eichungen bei 0° und 100°C werden nach jeder Messung wiederholt, um etwaige weitere Alterungen berücksichtigen zu können.

Das Widerstandsthermometer befindet sich in der inneren Bohrung eines Aluminiumbronze-Blocks, in den zwei Schlitze zur Beobachtung des Flüssigkeitsmeniskus eingefräst sind (Abb. 1). Der Metallblock ist in einem vertikalen Glasofen angeordnet. Durch ungleichmässige Bewicklung wird im mittleren Bereich des Ofens eine Zone mit geringem Temperaturgradienten erhalten. In dieser Zone befindet sich der Metallblock mit Widerstandsthermometer und Quarzampulle. Auf die Länge der Ampulle beträgt der Temperaturgradient 0,2 - 0,3 °C/cm, wobei unten die niedrigere Temperatur ist. Oberhalb des Glasofens befindet sich ein kleiner Vorheizofen, in dem die mit Terphenyl gefüllten Ampullen auf ca. 450°C vorgeheizt werden, was durch ein Thermoelement kontrolliert werden kann. Ein Quarzrohr, dessen Innendurchmesser ein wenig grösser ist als der Aussendurchmesser der Ampullen, verbindet Vorheizofen und Metallblock und garantiert ein schnelles Fallen der vorgeheizten Ampullen in den Metallblock.

Die Beobachtung des Flüssigkeitsmeniskus erfolgt über einen Umlenkspiegel mit dem unbewaffneten Auge. Hinter dem Glasofen befindet sich noch eine Mattscheibe und Lichtquelle zum besseren Sichtbarmachen des Meniskus.

## 2.2. Durchführung der Versuche

### 2.2.1. Diphenyl

Eine mit Diphenyl gefüllte Kapillare wird in den Metallblock getan und der Glasofen mit hoher Leistung aufgeheizt, sodass die kriti-

sche Temperatur in 12-15 Minuten erreicht wird. Beim Verschwinden des Meniskus gibt der Beobachter ein Zeichen und ein anderer liest die Temperatur des Widerstandsthermometers in diesem Zeitpunkt ab. Sodann wird der Heizstrom abgeschaltet. Beim Wiedererscheinen des Meniskus wird erneut die Temperatur gemessen und dann die Heizung wieder eingeschaltet. Insgesamt wird das Verschwinden und Wiedererscheinen fünfmal beobachtet und die zugehörigen Temperaturen gemessen. Die Temperaturen für das erste Verschwinden und erste Wiedererscheinen weichen von den folgenden ab, da zunächst ein starker radialer Temperaturgradient herrscht und das Widerstandsthermometer eine andere Temperatur anzeigt, als in der Ampulle ist. Die folgenden Beobachtungen ergeben sowohl für die Temperatur des Verschwindens wie auch für die des Wiedererscheinens gleiche Werte. In diesem Fall lag die Temperatur des Verschwindens um 3-4° über der des Wiedererscheinens, was zum Teil daran liegt, dass das Widerstandsthermometer wegen des auch nun noch vorhandenen radialen Temperaturgradienten für das Verschwinden einen zu hohen Wert und für das Wiedererscheinen einen zu niedrigen Wert angibt. Der Mittelwert der Temperaturen des Verschwindens und Wiedererscheinens ergibt die kritische Temperatur.

### 2.2.2. Terphenyle

Die Terphenyle lassen sich nicht in der gleichen Weise untersuchen, da sie am kritischen Punkt nur noch eine sehr geringe thermische Stabilität besitzen. Mit dem hier verwendeten Glasofen lassen sich keine kürzeren Aufheizzeiten (bis 600°C) als 10 Minuten erreichen. Dies ist viel zu lang und führte stets zu braunen bis schwarzen Zersetzungsprodukten in der Ampulle.

Um die Aufheizzeiten ganz wesentlich zu verkürzen, wurde die Probe in dem Vorheizofen auf ca. 450°C vorgeheizt und dann in den Glasofen fallen gelassen, der auf etwa 50°C über der zu erwartenden kritischen Temperatur aufgeheizt war. Nach ca. 30 Sekunden ist die kritische Temperatur erreicht und die Ampulle wird sofort aus dem Ofen herausgezogen. Am Widerstandsthermometer sinkt, nachdem die Ampulle im Metallblock ist, die Temperatur zunächst stark und schnell ab, erreicht nach 10 Sekunden den tiefsten Wert und beginnt dann langsamer zu steigen. Notiert werden die Temperatur im Vorheizofen, die Anfangstemperatur am Widerstandsthermometer, wenn die Ampulle noch im Vorheizofen ist, die Temperatur der Minimumsanzeige am Widerstandsthermometer und die des Verschwindens des Meniskus sowie die Zeiten bis zum Erreichen des Minimums und des Verschwindens. Da während der Aufheizung der Ampulle im Metallblock wieder ein starker radialer Temperaturgradient herrscht, ist die Temperatur am Widerstandsthermometer, während der Meniskus verschwindet, nicht die kritische Temperatur, sie kann aber zu einem Mass dafür gemacht werden. Hierzu wird in eine weitere Ampulle ein Pt-PtRh-

Thermoelement eingeschmolzen, dessen Hauptlötstelle sich in der Höhe befindet, in der in den mit Terphenyl gefüllten Ampullen der Meniskus verschwand. Weiterhin ist die Ampulle mit einer gewissen Menge Kieselgur gefüllt. Diese Menge, die die Terphenylfüllung bei den eigentlichen Messungen imitieren soll, wird so gewählt, dass bei der nun erfolgenden Eichung dieselben Vorgänge ablaufen wie bei der Messung der kritischen Temperatur. Lässt man nämlich die Ampulle mit Thermoelement und Kieselgurfüllung, nachdem sie im Vorheizofen auf die gleiche Temperatur wie bei den Messungen zuvor vorgewärmt ist, in den Metallblock fallen, so soll die Temperatur am Widerstandsthermometer gleich tief und gleich schnell absinken und bis zu dem Wert, bei dem der Meniskus verschwunden war, gleich schnell ansteigen. Diese Temperatur wird am Thermoelement registriert, sie ist die kritische Temperatur. Das Thermoelement ist im stationär eingestellten Ofen gegen das nach internationalen Vorschriften geeichte Widerstandsthermometer geeicht.

Für jedes Terphenyl-Isomere und die Terphenyl-Mischung wurden je 4 Versuche durchgeführt. Die Streuungen der verschiedenen Messungen für eine Substanz waren kleiner als  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3. Versuchssubstanzen

Die in dieser Arbeit verwendeten Produkte sind Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl von Bayer und das Terphenylgemisch OM<sub>2</sub> von Progil, das für den ORGEL-Reactor vorgesehen ist. Gaschromatogramme ergaben für Diphenyl, o- und p-Terphenyl keine nachweisbaren Verunreinigungen, während m-Terphenyl noch 1,7 % p-Terphenyl enthielt. Für OM<sub>2</sub> wurde erhalten: o-Terphenyl 25,5 %, m-Terphenyl 72,1 %, p-Terphenyl 2,1 %, Diphenyl < 0,1 % und HBR < 1 %.

Nach den Versuchen wurden die Substanzen erneut analysiert mit folgenden Ergebnissen:

Diphenyl:	keine nachweisbaren Veränderungen.	
o-Terphenyl:	o-Terphenyl	97,0 %
	Benzol	0,2 %
	Diphenyl	1,2 %
	Quaterphenyle	1,2 %
	Quinquephenyle	0,4 %

m-Terphenyl:	m-Terphenyl	83,3 %
	p-Terphenyl	1,1 %
	Benzol	0,5 %
	Diphenyl	2,0 %
	Quaterphenyle	6,7 %
	Quinquephenyle	6,4 %
p-Terphenyl:	p-Terphenyl	65,2 %
	Benzol	0,8 %
	Diphenyl	3,9 %
	Quaterphenyle	14,8 %
	Quinquephenyle	15,3 %
OM <sub>2</sub>	o-Terphenyl	21,7 %
	m-Terphenyl	61,2 %
	p-Terphenyl	1,4 %
	Benzol	0,5 %
	Diphenyl	1,3 %
	Quaterphenyle	7,1 %
	Quinquephenyle	6,8 %

Man erkennt eine starke Zunahme an Zersetzungsprodukten (Benzol, Diphenyl, Quater-, Quinque- und höhere Polyphenyle) mit der Temperatur. In dem Quinquephenylanteil sind auch die höheren Polyphenyle mit 6 oder mehr Benzolringen enthalten. Die Analyse ergab, dass ihr Beitrag klein ist gegen den der Quinquephenyle, sodass keine weitere Korrektur angebracht wurde.

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.

#### 3.1. Auswertung der Messungen.

Die kritische Temperatur von Diphenyl erhält man nach Abschnitt 2.2.1. einfach als Mittelwert der Temperaturen des Verschwindens und Wiedererscheinens des Meniskus.

Bei der Messung eines Terphenyls nach Abschnitt 2.2.2. kommt man dagegen zu einer kritischen Temperatur, die nicht die der Ausgangssubstanz ist, da eine teilweise Zersetzung der Probe während des Aufheizens stattgefunden hat. Die in 2.3. angegebene Zersetzung verteilt sich auf die Aufheiz- und Abkühlzeit, und es wird zweckmässig sein anzunehmen, dass bis zum Verschwinden des Meniskus die Hälfte der Zersetzung nach 2.3. stattgefunden hat.

Tabelle 1 enthält die gemessenen kritischen Temperaturen der Terphenylproben im Augenblick des Verschwindens des Meniskus, also die der teilweise zersetzten Proben.

Tabelle 1: Unkorrigierte kritische Temperaturen.

	o-Terph.	m-Terph.	p-Terph.	OM <sub>2</sub>
t <sub>k</sub> (°C)	584	615	643	612

Um die kritischen Temperaturen der Ausgangssubstanzen zu erhalten, wird ein linearer Ansatz gemacht:

$$T_k = \gamma_1 T_{k_1} + \gamma_2 T_{k_2} + \gamma_3 T_{k_3} + \dots$$

$T_k$  ist die kritische Temperatur (°K) der teilweise zersetzten Substanz,  $\gamma_i$  bzw.  $T_{k_i}$  der Molenbruch bzw. die kritische Temperatur (°K) der Reinkomponente  $i$ . Der lineare Ansatz liefert immer dann gute Werte, wenn die kritische Temperatur der Hauptkomponente einer Mischung ermittelt werden soll, was hier immer der Fall war. Für die kritischen Temperaturen der Quater- und Quinquephenyle wurden extrapolierte Werte verwendet, die man erhält, wenn man die kritischen Temperaturen der Polyphenyle gegen die Zahl der C-Atome aufträgt, wie es auch schon in R. 2 gemacht wurde. Die ersten 3 Punkte dieser Abhängigkeit sind bekannt. Der Wert für Benzol wurde einer Arbeit von Bender et al. (R. 3), der für Diphenyl und Terphenyl dieser Arbeit entnommen. Für Terphenyl wurde der Schwerpunkt der Einzelwerte der 3 Isomeren eingesetzt. Für die Schwerpunkte der kritischen Temperaturen von Quater- bzw. Quinquephenyl erhält man so 686°C bzw. 744°C.

Die kritischen Drucke wurden gewonnen durch Extrapolation von Dampfdruckdaten bis zur jeweiligen kritischen Temperatur. Für Diphenyl und die Terphenyl-Isomere wurden Werte von Gercke (R. 4), für OM<sub>2</sub> Werte von Bessouat et al. (R. 5) verwendet.

Die kritischen Dichten wurden mit Hilfe der Cailletet-Mathias'schen Regel ermittelt. Hiernach bilden die arithmetischen Mittelwerte von koexistierenden Flüssig- und Dampfichtewerten eine steile Gerade, die durch den kritischen Punkt führt. Die Dichten der flüssigen

Phase wurden einer Arbeit von Friz und Vossen (R. 6) entnommen, die Dichten der Gasphase wurden nach dem idealen Gasgesetz bis etwa zum normalen Siedepunkt berechnet.

Tabelle 2 enthält die kritischen Daten der hier untersuchten Substanzen.

Tabelle 2: Kritische Daten.

	Krit. Temperatur (°C)	Krit. Druck (atm)	Krit. Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
Diphenyl	504 ± 3	34,5	0,322
o-Terphenyl	584 ± 5	29,5	0,315
m-Terphenyl	610 ± 10	24,5	0,318
p-Terphenyl	635 ± 10	29,5	0,316
OM <sub>2</sub>	607 ± 10	24,0	0,319

### 3.2. Fehlerabschätzung

Beim Diphenyl setzt sich der Fehler in der Bestimmung der kritischen Temperatur zusammen aus einem Fehler in der Eichung des Widerstandsthermometers und einem weiteren Anteil, der durch nicht genaue Berücksichtigung des vertikalen Temperaturgradienten entsteht. Der Gesamtfehler wird mit ± 3°C veranschlagt. Beim o-Terphenyl wird dieser Fehler infolge der umständlicheren Temperaturmessung auf ± 5°C geschätzt. Bei m-, p-Terphenyl und OM<sub>2</sub> kommt eine beträchtliche Zersetzung der Ausgangssubstanz am kritischen Punkt hinzu. Veranschlagt man die Ungenauigkeit der hierdurch bedingten Korrektur, die in der Grössenordnung von 10° liegt (Vgl. Tab. 1 und 2), mit ± 5°C, so erhält man als Gesamtfehler ± 10°C.

Der Fehler im kritischen Druck wird auf 20 %, der in der kritischen Dichte auf 5 % geschätzt.



### 3.3. Vergleich mit anderen Autoren.

Tabelle 3

	Cork (R.1)	Mandel (R.2)	Eötvös'sche Regel	diese Arbeit
Diphenyl	528	515	485	504
o-Terphenyl	---	617	590	584
m-Terphenyl	---	651	625	610
p-Terphenyl	---	652	665	635
OM <sub>2</sub>	---	---	595	607

Cork's Wert für Diphenyl, der erheblich über dem dieser Arbeit liegt, könnte nach dessen Angaben fehlerhaft sein infolge Verunreinigungen. Hierauf deutet seine Bestimmung des Schmelzpunktes von 70,4 °C hin, während heute 69,05°C als sicherster Wert angenommen wird.

Die Werte von Mandel and Ewbank wurden durch Extrapolation aus Flüssigkeits- und Dampfdichtedaten gewonnen. Beim Diphenyl beobachteten diese Autoren dreimal das Verschwinden des Meniskus bei einer mittleren Temperatur von 508°C, während sie als extrapolierten Wert 515°C erhielten. Letzterem Wert wurde aus nicht einleuchtenden Gründen der Vorzug gegeben. Bei den Terphenylen erhielten Mandel and Ewbank ebenfalls höhere Werte als diese Arbeit. Dies könnte seinen Grund in einer teilweisen Zersetzung der Versuchssubstanzen von R. 2 haben, da die Messungen bis zu Temperaturen von 550-570°C ausgedehnt waren und sicherlich einige Minuten erforderten. Teilweise Bildung von HBR könnte nach dieser Extrapolationsmethode zu wesentlich höheren kritischen Temperaturen führen.

Den Werten, die nach der Eötvös'schen Regel extrapoliert wurden, liegen Oberflächenspannungs- und Dichtemessungen bis zum normalen Siedepunkt von Friz und Vossen (R. 6) zugrunde.

### 3.4. Bemerkungen über eine mögliche Anisotropie des flüssigen o-Terphenyls.

Während sich für Diphenyl, m- und p-Terphenyl ein gut linearer Zusammenhang zwischen molarer Oberflächenspannung und der Temperatur ergab, wurde für o-Terphenyl und OM<sub>2</sub>, das etwa 25 %

o-Terphenyl enthält, eine Kurve mit abnehmender Steigung oder abnehmendem Eötvös'schen Koeffizienten erhalten.

Tabelle 4: Eötvös'sche Koeffizienten  $k_{\sigma}$  (erg/Grad).

	Diphenyl	o-Terphenyl	m-Terphenyl	p-Terphenyl	OM <sub>2</sub>
	2,49	3,1 (100°C) 2,48 (300°C)	2,56	2,34	2,9 (100°C) 2,65 (300°C)

Die Eötvös'schen Koeffizienten von o-Terphenyl und OM<sub>2</sub> liegen bei niedrigen Temperaturen deutlich über dem Mittelwert der übrigen Substanzen, während sie bei höheren Temperaturen im gleichen Bereich liegen. Dieses anormale Verhalten des o-Terphenyls und OM<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen lässt sich erklären durch die Annahme von einem oder mehreren anisotropen flüssigen Zuständen in diesem Bereich. Anisotropie kann bewirken, dass durch Ausrichten der Moleküle in Mikrobereichen mehr als  $N_L^{2/3}$  Molekeln in der Oberfläche  $V_{\text{mol}}^{2/3}$  sind, wodurch für die Bildung der molaren Oberflächenspannung ein zu grosses  $V_{\text{mol}}^{2/3}$  verwendet würde und zu grosse  $k_{\sigma}$ -Werte erhalten werden.

Auf Anisotropie deuten weiter hin Unterkühlung und Verzögerung beim Erstarren und Untersuchungen der Viskosität von G. Friz (R. 7), der unterhalb 200°C eine stärkere Zunahme der Zähigkeit mit abnehmender Temperatur feststellte als beim m-Terphenyl, während es oberhalb 300°C umgekehrt war. Diese Messungen wurden allerdings nur herab bis 140°C ausgeführt.

Weitere Viskositätsmessungen bis herab zum Schmelzpunkt sowie Röntgenstrahluntersuchungen und Untersuchungen über Doppelbrechung könnten zeigen, ob beim o-Terphenyl bei niedrigen Temperaturen anisotrope Flüssigkeitszustände vorliegen.

#### 4. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

- R. 1            J. M. Cork, Rev. Sci. Inst. 1 , (1930) , 563
- R. 2            H. Mandel and N. Ewbank, NAA-SR-5129
- R. 3.            P. Bender et al. , Ind. Eng. Chem. , 44 , (1952), 387
- R. 4            R.H. Gercke, NAA-SR-5688
- R. 5            R. Bessouat et al. , , noch nicht veröffentlicht.
- R. 6            G. Friz und H. Vossen, EUR-165 e
- R. 7            G. Friz, Messung der Viskosität von Polyphenylen,  
noch nicht veröffentlicht.



# Messung der kritischen Temperatur

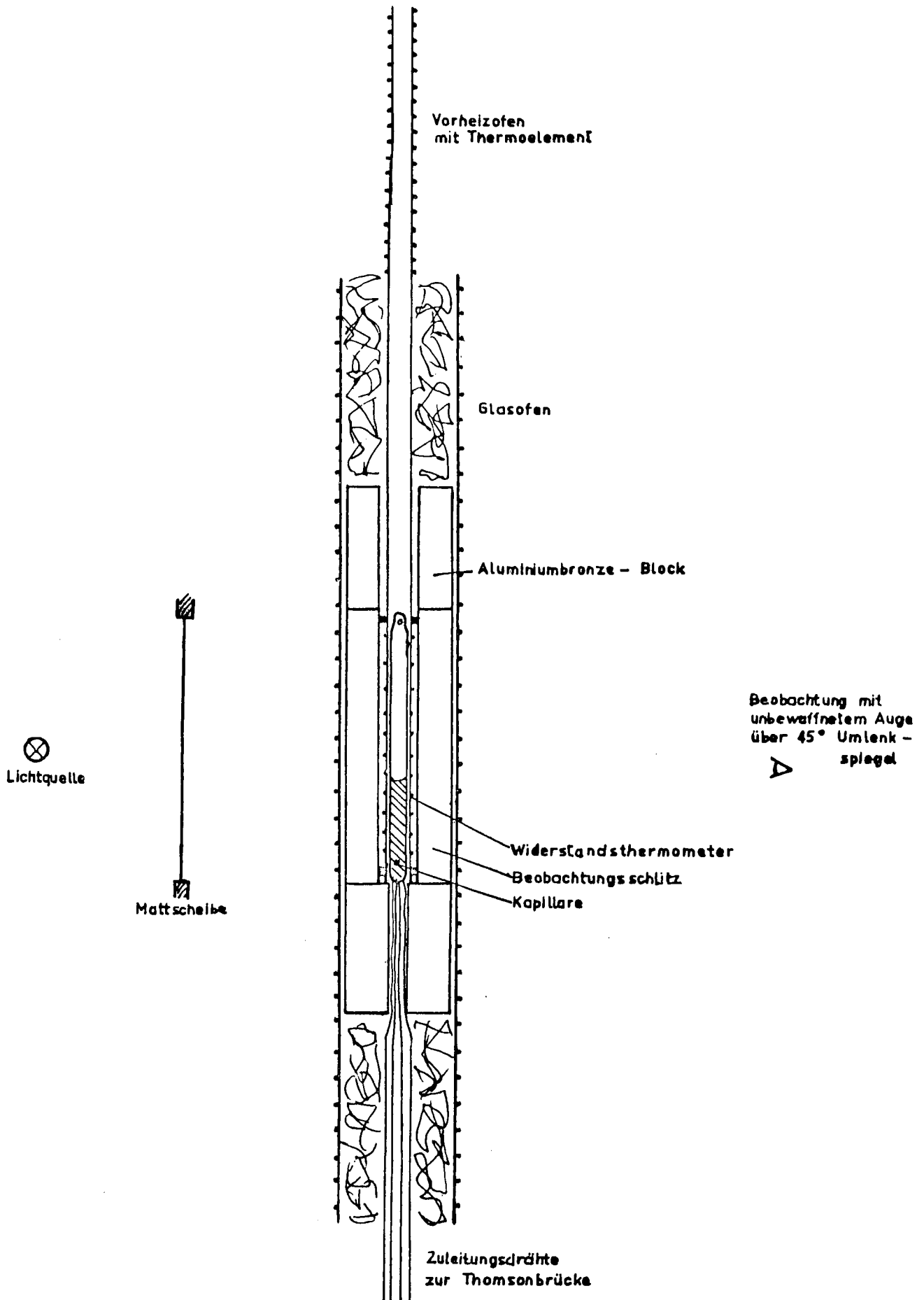


Abb. 1





CDNA00302DEC