

203. Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks sowie der Verdampfungsgeschwindigkeit von Dichlordiphenyltrichloräthan

von Werner Kuhn und Peter Massini.

(16. VI. 49.)

In den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde der Dampfdruck von 1,1-Di-p-chlorphenyl-2,2,2-trichloräthan (DDT) im Temperaturbereich von 40—90° C nach einer Strömungsmethode bestimmt. Ein Strom von trockenem Stickstoff wurde durch Überleiten über ein Gemisch von DDT mit ausgeglühtem Quarzpulver bei verschiedenen Temperaturen gesättigt. Darauf wurde das bei bestimmter Temperatur von einem bestimmten Gasvolumen aufgenommene DDT in einer Kühlfalle ausgefroren und gravimetrisch bestimmt.

1. Versuchsanordnung.

Der aus einer (in der Figur nicht gezeichneten) Druckflasche entnommene Stickstoff passiert eine mit H_2SO_4 beschickte Waschflasche A (Fig. 1) und zwecks Entfernung von letzten Resten von Feuchtigkeit und andern kondensierbaren Bestandteilen eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle B. Er gelangt hierauf in den Sättigungsturm C, welcher von einem Mantel M umgeben ist und welcher dadurch auf einer bestimmten Temperatur T gehalten wird, dass der zwischen C und M befindliche Raum mit Hilfe einer Umlaufpumpe von Wasser durchströmt wird, dessen Temperatur dank eines Thermostaten auf $\pm 0,1^\circ C$ konstant gehalten wird. Der Sättigungsturm C besass eine Höhe von 80 cm und eine lichte Weite von 45 mm; er war bis zu einer Höhe von 75 cm gefüllt mit einem innigen Gemisch von 20 g fein gepulvertem DDT mit einer Korngrösse von etwa 10μ und 1700 g gewaschenem und ausgeglühtem Quarzsand, dessen Körner einen Durchmesser von ungefähr $d = 0,4$ mm besaßen. Das Gemisch wurde dadurch hergestellt, dass die beiden Substanzen zusammen in einer Kugelmühle während etwa 10 Stunden gemeinsam gemahlen wurden.

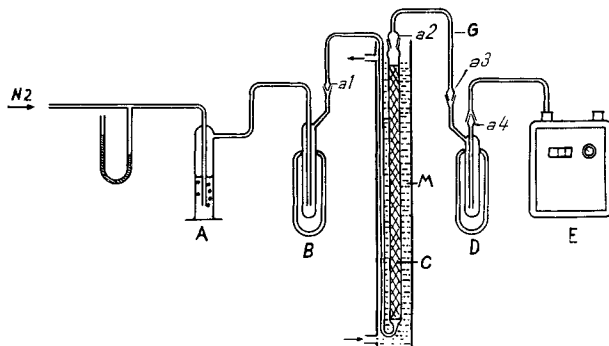


Fig. 1.

Anordnung zur Dampfdruckmessung an DDT.

Nach den gemachten Angaben war dieses Gemisch im Sättigungsturm über ein Volumen von etwa 1200 cm^3 verteilt; das von den 1700 g Quarzsand in Wirklichkeit eingenommene Volumen beträgt, unter Berücksichtigung der Dichte von SiO_2 , ungefähr 700 cm^3 . Das Porenvolumen im Sättigungsturm war somit etwa $v = 500 \text{ cm}^3$.

Wenn man, was nicht genau zutrifft, für die im Sättigungsturm vorhandenen Quarz- und DDT-Teilchen Kugelgestalt annimmt, so berechnet sich aus den angegebenen Gewichten und Korngrößen für das DDT eine im Sättigungsturm vorhandene Gesamtoberfläche von etwa $1,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$, für den Quarz nahezu dasselbe, etwa 10^5 cm^2 . Für später sei festgehalten, dass in grober Schätzung auf einen cm^3 Quarzoberfläche ein cm^2 DDT-Oberfläche im Gemisch enthalten war.

Aus dem Sättigungsturm C gelangt der mit DDT beladene Stickstoffstrom durch eine mittels elektrischer Heizung oberhalb der Temperatur T gehaltene Rohrleitung G in die Kühlfalle D und tritt schliesslich durch die Gasuhr E ins Freie. Die Kühlfalle D wird während des Versuches mit Kohlensäure und Aceton oder auch mit flüssiger Luft gekühlt, so dass das durch den Stickstoffstrom mitgeführte DDT dort kondensiert wird. Die Kühlfalle D besteht aus Quarzglas; sie wird vor und nach dem Versuch auf $0,05 \text{ mg}$ genau gewogen. Die die Apparateile verbindenden Schiffe a_1 , a_2 , a_3 und a_4 sind nicht gefettet und durch Spiralfedern gehalten.

Bei jedem Versuch wurde so viel Stickstoff durch die Apparatur geleitet, dass ca. 2 mg DDT in der Kühlfalle D kondensiert wurden.

In einem besonderen, bei 90°C durchgeführten Versuch wurde sichergestellt, dass die in der Vorlage kondensierte Substanz mit dem Ausgangsmaterial identisch ist: es war der korrigierte Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials $107,6\text{--}108,6^\circ \text{C}$, der Schmelzpunkt des in der Vorlage kondensierten Produkts $107,9\text{--}108,4^\circ \text{C}$, der Schmelzpunkt des Rückstandes $107,8\text{--}108,5^\circ \text{C}$. Es ist damit sichergestellt, dass bei 90°C , der höchsten Temperatur, bei welcher Dampfdruckmessungen von uns durchgeführt wurden, keine Zersetzung der Ausgangssubstanz stattfindet und dass in den Versuchen wirklich die Flüchtigkeit des DDT und nicht der Sättigungsdruck einer etwa vorhandenen leicht flüchtigen Verunreinigung gemessen wurde.

Aus dem von der Gasuhr angezeigten Stickstoffvolumen und der für den Versuch angewandten Zeit konnte die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes, aus Stickstoffvolumen und Menge an übergeführtem DDT die pro Liter des Gasstromes bei der Versuchstemperatur und der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit angenommene DDT-Menge bestimmt werden.

2. Auswertung.

Die Auswertung erforderte besondere Sorgfalt, indem sich gegen Erwarten zeigte, dass die Sättigung des Stickstoffstromes mit DDT ausserordentlich langsam und unter Umständen unvollständig erfolgt. Eine Probe darauf, ob Sättigung wirklich erreicht ist, besteht darin, dass die pro Liter Stickstoff bei der Temperatur T mitgeführte DDT-Menge bei genügend kleiner Strömungsgeschwindigkeit konstant wird, d. h. bei weiterer Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit unverändert bleibt. Nun zeigte sich, dass auch bei der kleinsten angewandten Strömungsgeschwindigkeit ($0,15 \text{ l/min.}$) noch keine völlige Sättigung des Stickstoffes mit DDT erreicht wurde. Wie die nachfolgende Überlegung zeigt, kann dies nur dadurch gedeutet werden, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit des DDT etwa 10 Millionen mal kleiner ist, als man auf Grund des Dampfdrucks dieser Substanz zunächst erwarten würde, bzw. dass der Akkomodationskoeffizient $\alpha (\text{DDT})_{\text{gas}} \gtrsim (\text{DDT})_{\text{fest}}$ etwa 10^{-7} beträgt.

a) Definition des Akkomodationskoeffizienten.

Zur genaueren Definition des Akkomodationskoeffizienten betrachten wir einen cm^3 eines z. B. mit DDT bei der Temperatur T gesättigten Gases in Berührung mit einem cm^2 einer mit festem DDT bedeckten Fläche. Es sei n_s die Anzahl der in einem cm^3 des gesättigten Dampfes enthaltenen DDT-Molekeln. Ist \bar{u} die mittlere Translationsgeschwindigkeit dieser Molekeln im Dampfraum, so ist die Anzahl von DDT-Molekeln, welche pro cm^2 pro Sekunde auf das feste DDT auftreffen, gleich

$$\frac{n_s \bar{u}}{6} \quad (1)$$

Wenn sich jede aus dem Gasraum auf die Oberfläche auftreffende DDT-Molekel auf der Oberfläche kondensieren würde, so wäre (1) die Anzahl der pro Sekunde aus dem gesättigten Dampf an der Oberfläche sich niederschlagenden DDT-Molekeln und das müsste, damit Gleichgewicht herrscht, gleich sein der Zahl der pro Sekunde von einem cm^2 der Oberfläche verdampfenden DDT-Molekeln.

Wenn sich in Wirklichkeit nur der Bruchteil α der aus dem Gasraum an der Oberfläche ankommenden DDT-Molekeln dort kondensiert, während der Rest elastisch reflektiert wird, so ist offensichtlich, dass auch nur ein entsprechender Bruchteil, also die Zahl

$$v = \frac{n_s \cdot \bar{u}}{6} \cdot \alpha \quad (2)$$

pro Sekunde pro cm^2 von der festen Oberfläche verdampft. Wenn der Akkomodationskoeffizient α klein ist, so ist auch die Zahl der pro cm^2 pro Sekunde verdampfenden Molekeln, also die Verdampfungsgeschwindigkeit, klein.

Ist die Temperatur der Oberfläche gegeben, so ist die Zahl der pro cm^2 pro Sekunde verdampfenden Molekeln durch (2) gegeben, und zwar unabhängig davon, ob diese Verdampfung ganz oder nur teilweise durch eine Kondensation von Molekeln, die aus dem Dampf an die Oberfläche gelangen, kompensiert wird. Ist n_z die Anzahl von DDT-Molekeln pro cm^3 des an die Oberfläche grenzenden Dampfes, so ist die Zahl der pro Sekunde zur Kondensation gelangenden Molekeln gleich

$$v' = \frac{n_z \cdot \bar{u}}{6} \cdot \alpha \quad (3)$$

Die praktisch zu beobachtende Verdampfungsgeschwindigkeit bzw. der Überschuss der pro Sekunde verdampfenden über die pro Sekunde pro cm^2 kondensierten Molekeln ist dann die Differenz von (2) und (3), also

$$v - v' = \frac{n_s - n_z}{6} \cdot \bar{u} \alpha \quad (4)$$

b) Herstellung der Sättigung in einem ein zylindrisches Rohr durchsetzenden Gasstrom.

Um die Bedingungen, unter welchen eine Sättigung des Stickstoffstromes mit DDT im Sättigungsturm C eintritt, überschlagsmässig zu bestimmen, approximieren wir den Sättigungsturm durch ein System von parallelen Kapillarröhren, deren Durchmesser $2r$ etwa gleich der Korngrösse der Quarzteilchen, in unserem Falle also etwa gleich $2r = 0,4$ mm ist, und deren Länge L wir etwa gleich der doppelten Länge der Turmhöhe h setzen, in unserem Falle also: $L = 2h = 150$ cm. Wir denken uns diese Kapillaren senkrecht gestellt, so dass der Stickstoff bei $z = 0$ eintritt und bei $z = L$ die Kapillare verlässt (Fig. 2).

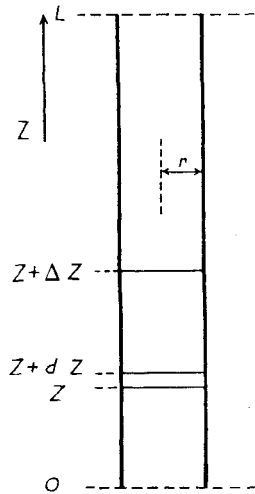


Fig. 2.

Der Diffusionskoeffizient von DDT in Stickstoff von Atmosphärendruck kann zu ungefähr $D = 0,01$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ geschätzt werden. Die Zeit τ_{quer} , welche erforderlich ist, damit Konzentrationsunterschiede quer zur Strömungsrichtung innerhalb der Kapillare ausgeglichen werden, ergibt sich daraus zu

$$\tau_{\text{quer}} = \frac{r^2}{2D} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$$

Wenn die Diffusion der DDT-Molekeln von der festen Oberfläche in den Gasstrom hinein der für die Sättigung massgebende Vorgang wäre, so wäre die Sättigung bereits nach $2 \cdot 10^{-2}$ sec verwirklicht. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,15$ l/min. bleibt das Gas mit dem Quarz-DDT-Gemisch in Wirklichkeit während ungefähr 200 sec in Berührung, braucht also 200 sec, um von $z = 0$ bis $z = L$ in Figur 2 zu gelangen

(siehe unten Gleichung 13). Der Konzentrationsausgleich quer zur Strömungsrichtung des Stickstoffes erfolgt somit praktisch momentan. Infolgedessen können wir die Anzahl n_z der pro cm^3 des Gases vorhandenen DDT-Molekeln an der Stelle z der Figur 2 als nur von z abhängig, für alle bei gleichem z befindlichen Volumenelemente aber als gleich gross betrachten.

Wir betrachten jetzt ein zwischen z und $z + dz$ liegendes Volumenelement des Gases. Offenbar ist die Grösse dV dieses Volumenelementes gleich

$$dV = \pi r^2 dz \quad (5)$$

Es wird begrenzt durch eine zylindrische Fläche der Grösse

$$dF = 2 \pi r dz \quad (6)$$

Diese Fläche ist teils durch Quarz, teils durch DDT besetzt, welches als feines Pulver auf dem Quarz verteilt ist. Infolgedessen ist die DDT-Fläche, mit welcher das Volumenelement in Berührung steht, etwa gleich

$$\vartheta dF = 2 \pi r dz \cdot \vartheta, \quad (7)$$

wenn ϑ die pro cm^2 Zylinderfläche durch DDT in Anspruch genommene Oberfläche ist. Da die im Sättigungsturm vorhandene Oberfläche an DDT nach einer eingangs gegebenen Abschätzung ungefähr gleich gross war wie die dort vorhandene Quarzoberfläche, kann ϑ nahezu gleich eins, beispielsweise gleich 0,85 gesetzt werden.

Auf Grund von (4) ist jetzt die Anzahl von DDT-Molekeln, welche dem Volumenelement in einer Zeit Δt hinzugefügt werden, gleich

$$(v - v') \vartheta dF \Delta t = \frac{n_s - n_z}{6} \cdot \bar{u} \alpha \vartheta 2 \pi r dz \Delta t \quad (8)$$

Teilen wir dies durch das Volumen (5), so erhalten wir die in der Zeit Δt eintretende Erhöhung der Anzahl der pro cm^3 enthaltenen DDT-Molekeln, also

$$\Delta n_z = \frac{n_s - n_z}{6} \bar{u} \alpha \vartheta \frac{2}{r} \Delta t \quad (9)$$

Ist z' die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare, so ist offenbar die Strecke Δz , um die sich das Volumenelement in der Zeit Δt fortbewegt, gleich

$$\Delta z = z' \Delta t \text{ oder } \Delta t = \frac{\Delta z}{z'}$$

Setzen wir dies in (9) ein und teilen beiderseits durch Δz , so wird

$$\frac{\Delta n_z}{\Delta z} = \frac{n_s - n_z}{3} \frac{\bar{u} \alpha \vartheta}{r z'} \quad (10)$$

Dies ist eine Differentialgleichung zur Bestimmung der DDT-Konzentration n_z als Funktion der Koordinate z der Figur 2. Die Grössen n_s , \bar{u} , α , ϑ , r und z' sind dabei konstante Parameter.

Die Lösung von (10) lautet, unter Berücksichtigung der Grenzbedingung $n_z = 0$ für $z = 0$:

$$n_z = n_s \left(1 - e^{-\frac{\alpha \bar{v} z}{3 r z'}} \right) \quad (11)$$

Setzen wir hierin $z = L$, so erhalten wir für die Konzentration n_L , mit der der Gasstrom den Sättigungsturm verlässt:

$$n_L = n_s \left(1 - e^{-\frac{\alpha \bar{v} L}{3 r z'}} \right) \quad (12)$$

Man erkennt, dass, wie es sein muss, für den Fall $L = \infty$ (sehr grosser Sättigungsturm) oder $z' = 0$ (sehr langsames Strömen des Gases durch den Turm) $n_L = n_s$ gleich der Sättigungskonzentration wird.

Zur Abschätzung der Strömungsgeschwindigkeit z' in der Kapillare bemerken wir, dass die Zeit τ , welche der Gasstrom benötigt, um die Kapillare der Länge L ($= 150$ cm) vom einen Ende zum andern zu durchströmen, offenbar gleich ist

$$\tau = \frac{L}{z'} \quad (13a)$$

Ist andererseits Φ das Gasvolumen, welches pro Sekunde durch den Sättigungsturm, dessen Porenvolumen ungefähr 500 cm³ beträgt, hindurchgeschickt wird, so ist die Zeit, welche benötigt wird, damit das im Sättigungsturm vorhandene Gas gerade einmal erneuert wird, ebenfalls gleich τ , wobei

$$\tau = \frac{500}{\Phi} \quad (13b)$$

ist. Wenn v das Porenvolumen des Sättigungsturmes ist, so gilt allgemein:

$$\tau = \frac{v}{\Phi} \quad (13c)$$

Wenn h die Schichthöhe im Sättigungsturm ist und $L = 2 h$ gesetzt wird, so gilt wegen (13a) und (13c)

$$z' = \frac{L}{\tau} = \frac{2 h}{v} \cdot \Phi \quad (13d)$$

und in unserem Falle

$$z' = \frac{150}{500} \cdot \Phi = 0,3 \Phi \quad (13e)$$

War beispielsweise $\Phi = 0,15$ Liter pro Minute $= 2,5$ cm³ sec⁻¹, so war $z' = 0,75$ cm³ sec⁻¹ und

$$\tau = \frac{150}{0,75} = 200 \text{ sec.}$$

Durch Einsetzen von (13e) in (12) wird

$$n_L = n_s \left(1 - e^{-\frac{\alpha \bar{v} 500}{3 r \Phi}} \right), \quad (14)$$

bzw. im allgemeinen Falle

$$n_L = n_s \left(1 - e^{-\frac{\alpha \bar{v} v}{3 r \Phi}} \right) \quad (14a)$$

Für die mittlere Translationsgeschwindigkeit \bar{u} einer DDT-Molekel bei der Temperatur T gilt bekanntlich

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (15)$$

wobei M das Molekulargewicht (gleich 354 für DDT) und R die Gaskonstante bedeutet. Für $T = 343^\circ \text{ abs}$ (oder 70° C) wird durch Einsetzen der Zahlen

$$\bar{u} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ cm sec}^{-1},$$

bzw. allgemein für die Temperatur T :

$$\bar{u} = 1,55 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{343}}$$

Setzen wir diesen Wert, sowie die Werte $r = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ und ϑ ungefähr gleich 0,85 in (14) ein, so wird für den von uns benützten Apparat ungefähr:

$$n_L = n_s \left[1 - e^{-\alpha \sqrt{\frac{T}{343}} \frac{1,1 \cdot 10^8}{\Phi}} \right], \quad (16)$$

wo α den Akkomodationskoeffizienten und Φ das in cm^3 gemessene, pro Sekunde durch den Apparat strömende Stickstoffvolumen bedeutet.

In dieser Gleichung können wir noch die Anzahl von DDT-Molekeln n_L bzw. n_s durch den Partialdruck p_L des DDT in dem aus dem Sättigungsturm austretenden Gasgemisch bzw. durch den Sättigungsdruck p_s des DDT bei der betrachteten Temperatur ersetzen und erhalten:

$$p_L = p_s \left[1 - e^{-\frac{\alpha}{\Phi} \sqrt{\frac{T}{343}} \cdot 1,1 \cdot 10^8} \right], \quad (16a)$$

bzw. im allgemeinen Falle

$$p_L = p_s \left[1 - e^{-\frac{\alpha \vartheta v}{r \Phi} \sqrt{\frac{RT}{3M}}} \right] \quad (16b)$$

Man erkennt aus (16a), dass α tatsächlich einen sehr kleinen Wert besitzen muss, wenn bei einer Strömungsgeschwindigkeit Φ von $2,5 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ der betrachtete Partialdruck p_L vom Sättigungsdruck p_s noch merklich verschieden sein soll.

Die Beziehung (16a) gibt gleichzeitig ein Mittel, um aus den bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten Φ gemessenen p_L -Werten auf den bei der betrachteten Temperatur gültigen Sättigungswert p_s zu schliessen. Zur Bestimmung von α und p_s aus den Versuchsdaten schreiben wir zur Abkürzung

$$\alpha \sqrt{\frac{T}{343}} \cdot 1,1 \cdot 10^8 = b; \quad (16c)$$

(16a) lautet dann

$$p_L = p_s \left(1 - e^{-\frac{b}{\Phi}} \right) \quad (16d)$$

Bei der Temperatur T sei nun p_{1L} der Partialdruck an DDT, welcher bei Anwendung der Strömungsgeschwindigkeit $\Phi_1 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ an dem aus dem Sättigungsturm austretenden Gasgemisch festgestellt wird.

Wenn der Gasstrom während t_1 Sekunden durchgeschickt worden war, und wenn in der Kühlfalle während dieser Zeit m Gramm DDT ausgeschieden wurden, so war

$$p_{1L} = \frac{m}{M} \cdot \frac{1000}{\Phi_1 t_1} \cdot 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot 760 \text{ mm Hg}$$

Ebenso sei p_{2L} der bei derselben Temperatur, jedoch einer andern Strömungsgeschwindigkeit $\Phi_2 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ beobachtete Partialdruck an DDT beim Austritt des Gasgemisches aus dem Sättigungsturm. Es gilt dann wegen (16d)

$$p_{1L} = p_s (1 - e^{-b/\Phi_1}) \quad (16e)$$

$$p_{2L} = p_s (1 - e^{-b/\Phi_2}) \quad (16f)$$

$$\frac{p_{2L}}{p_{1L}} = \frac{1 - e^{-b/\Phi_2}}{1 - e^{-b/\Phi_1}} \quad (17)$$

Zur weiteren Abkürzung setzen wir

$$e^{-b/\Phi_2} = q \quad (18)$$

Dabei beachtet man, dass q für alle positiven Werte von b und Φ_2 eine positive, zwischen 0 und 1 liegende Grösse hat.

Anstatt (17) haben wir dann

$$\frac{p_{2L}}{p_{1L}} = \frac{1 - q}{1 - q^{\Phi_2/\Phi_1}} \quad (19)$$

Ist p_{1L} , p_{2L} , Φ_1 und Φ_2 gemessen, so lässt sich aus dieser Gleichung q und sodann auf Grund von (18) der Parameter b , und unter Verwendung von (16e) der Akkomodationskoeffizient α bestimmen. Durch Einsetzen des so gefundenen Zahlenwertes von b in (16f) erhält man schliesslich den gesuchten Sättigungsdruck p_s . p_s und α lassen sich also auf Grund von (19) bestimmen, wenn die DDT-Partialdrucke bei einer Temperatur und zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen sind.

Besonders einfach ist die Auswertung von (19), wenn

$$\Phi_2 = 2 \Phi_1 \quad (19a)$$

gemacht wird, wenn also im zweiten Versuch die Strömungsgeschwindigkeit doppelt so gross wie im ersten Versuch gemacht wird. In diesem Falle wird

$$\frac{p_{2L}}{p_{1L}} = \frac{1 - q}{1 - q^2} = \frac{1}{1 + q} \quad (\text{für } \Phi_2 = 2 \Phi_1) \quad (19b)$$

oder

$$q = \frac{p_{1L}}{p_{2L}} - 1 = \frac{p_{1L} - p_{2L}}{p_{2L}} \quad (\text{für } \Phi_2 = 2 \Phi_1) \quad (19c)$$

Auf Grund von (18) ist jetzt

$$e^{-b/\Phi_2} = \frac{P_{1L} - P_{2L}}{P_{2L}}; \quad e^{b/\Phi_2} = \frac{P_{2L}}{P_{1L} - P_{2L}}$$

$$b = 2,303 \Phi_2 \log^{10} \frac{P_{2L}}{P_{1L} - P_{2L}} \quad (\text{für } \Phi_2 = 2 \Phi_1) \quad (20)$$

oder wegen (16c):

$$\alpha = \sqrt{\frac{343}{T} \frac{2,303}{1,1 \cdot 10^8} \Phi_2 \log^{10} \frac{P_{2L}}{P_{1L} - P_{2L}}} \quad (\text{für } \Phi_2 = 2 \Phi_1) \quad (21)$$

Durch Einsetzen des Wertes (19c) für q in (18) und dieses letzteren in (16f) wird anderseits

$$P_{2L} = p_s(1-q)$$

woraus

$$p_s = \frac{P_{2L}}{1-q} = \frac{P_{2L}}{1 - \frac{P_{1L} - P_{2L}}{P_{2L}}}$$

oder

$$p_s = \frac{P_{2L}^2}{2P_{2L} - P_{1L}} \quad (\text{für } \Phi_2 = 2 \Phi_1) \quad (22)$$

Wir sehen, dass der Akkomodationskoeffizient α und der Sättigungsdruck p_s aus (21) und (22) in einfacher Weise bestimmt werden kann, wenn die am Ende des Sättigungsturmes auftretenden DDT-Partialdrucke bei zwei um einen Faktor 2 voneinander verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (Φ_2 und Φ_1) bestimmt worden sind.

Bei einer Temperatur von $45,7^\circ \text{C}$ (319°abs) wurden beispielsweise die in Tabelle 1, Kolonne 1, angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten Φ_1 , Φ_2 und Φ_3 verwendet und dabei die Partialdrucke p_{1L} , p_{2L} und p_{3L} festgestellt. Der Zusammenhang zwischen Φ und p_L ist graphisch in Figur 3 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Strömungsgeschwindigkeit Φ in $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$	Beobachteter Partialdruck am Ende des Sättigungsturmes; $t = 45,7^\circ \text{C}$
$\Phi_1 = 2,33$	$p_{1L} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$
$\Phi_2 = 6,00$	$p_{2L} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$
$\Phi_3 = 13,3$	$p_{3L} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$

Um die Beziehungen (21) und (22) anwenden zu können, stellen wir durch Interpolation mit Hilfe von Figur 3 fest, dass ein Wert

$$\Phi_1 = 3,0 \text{ einem Partialdruck } p_{1L} = 6,65 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg} \quad (23a)$$

entsprechen würde, während, wie schon angegeben, ein Wert

$$\Phi_2 = 6,0 \text{ einem Partialdruck } p_{2L} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg} \quad (23b)$$

entspricht.

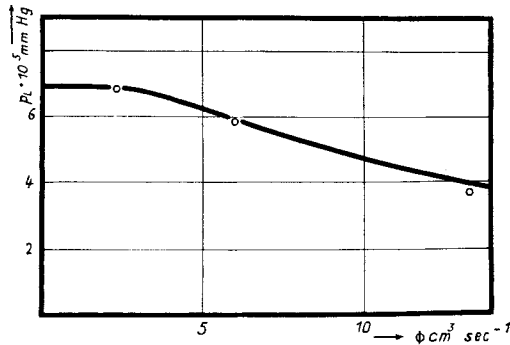


Fig. 3.

Abhängigkeit des am Ende des Sättigungsturmes gemessenen Partialdruckes p_L an DDT in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit Φ . $p_L \cdot 10^{-5}$ als Ordinate gegen Φ ($\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$) als Abszisse.

Durch Einsetzen der Werte (23a, b) in (20) erhält man

$$b = 2,303 \cdot 6,0 \cdot \log \frac{5,8}{0,85} = 11,5$$

und durch Einsetzen in (21)

$$\alpha = 10^{-7}$$

Durch Einsetzen in (22) erhält man

$$p_s = \frac{5,8^2}{11,6 - 6,65} \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$$

Setzt man diese Werte von p_s und b in (16d) ein, so erhält man als Formel, welche den Partialdruck p_L an DDT beim Austritt des Stickstoffstroms aus dem Sättigungsturm für beliebige Werte der Strömungsgeschwindigkeit Φ bei $t = 45,7^\circ \text{C}$ wiedergeben soll, die Beziehung

$$p_L = 6,9 \cdot 10^{-5} \left[1 - 10^{-\frac{5,0}{\Phi}} \right] \quad (24)$$

Diese Kurve ist in Figur 3 als ausgezogene Kurve wiedergegeben. Man erkennt, dass nicht nur die beiden ersten in Tabelle 1 angegebenen Beobachtungspunkte, welche für die Ermittlung der Parameter verwendet wurden, auf der Kurve liegen, sondern auch der dritte Punkt. Es ist damit gezeigt, dass der durch (16d) geforderte Verlauf tatsächlich beobachtet wird.

3. Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Auswertung, sowie die Ergebnisse, welche analog hierzu für andere Temperaturen erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Abhängigkeit des Dampfdruckes von DDT, sowie Abhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten α von der Temperatur.

Temperatur (Grad Celsius)	Sättigungsdruck p_s in mm Hg	Akkomodations- koeffizient α
45,7	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
61,5	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
71,3	$7,6 \cdot 10^{-4}$	ca. 10^{-7}
90,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Der mittlere Fehler für p_s dürfte etwa 5% betragen.

Die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes p_s von der Temperatur lässt sich auf Grund der angegebenen Zahlen formelmässig darstellen durch die Gleichung

$$\log^{10} p_s = 9,60 - \frac{4370}{T} \quad (25)$$

Diese Abhängigkeit ist in Figur 4 ($\log p_s$ gegen $1/T$ aufgetragen) graphisch wiedergegeben.

Wegen der bekannten Beziehung

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{A}{R T^2}$$

berechnet sich auf Grund hiervon die molekulare Verdampfungswärme des DDT bei ca. 70° C zu

$$A = 20000 \text{ cal/Mol.} \quad (25a)$$

Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle entnimmt, hängt der Akkomodationskoeffizient α nur wenig von der Temperatur ab. Er nimmt mit steigender Temperatur etwas zu, beim Übergang von 45° auf 90° C ungefähr um einen Faktor 1,5.

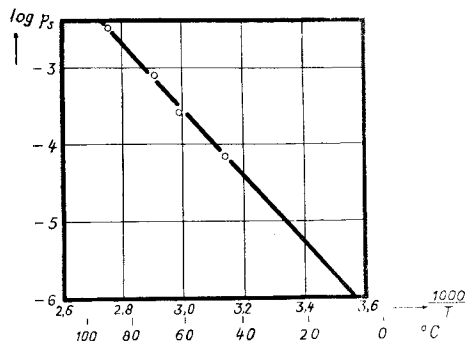


Fig. 4.

Abhängigkeit des Sättigungsdruckes p_s von DDT von der Temperatur

$\log p_s$ als Ordinate gegen $\frac{1000}{T_{\text{abs}}}$ als Abszisse.

Nach diesen Ergebnissen wird von 10^7 DDT-Molekeln, welche bei den von uns verwendeten Versuchstemperaturen auf eine DDT-Oberfläche auftreffen, nur eine an der Oberfläche kondensiert, während die übrigen elastisch reflektiert werden. Wenn eine Kondensation einer an der Oberfläche auftreffenden Molekel eintreten soll, müssen offenbar sehr spezielle Bedingungen erfüllt sein; da es sich um eine Art chemischer Reaktion handelt, könnte man an eine für den Vorgang erforderliche Aktivierungsenergie denken; da jedoch der Temperaturkoeffizient des Akkomodationskoeffizienten, wie wir sehen, klein ist, kann diese Aktivierungsenergie keineswegs gross, nämlich nur etwa 2000 cal/Mol. sein.

Als Erklärung für die Kleinheit des Akkomodationskoeffizienten bleibt dann die Möglichkeit, dass die auftreffenden DDT-Molekeln eine sehr spezielle Orientierung besitzen müssen, damit sie in der Oberfläche gebunden werden, oder dass die Oberfläche des festen DDT, z. B. infolge von Adsorption fremder Molekeln, in solcher Weise bedeckt ist, dass eine Kondensation von auftreffenden DDT-Molekeln nur an einem kleinen Bruchteil der Gesamtoberfläche möglich ist.

4. Vergleich mit Angaben der Literatur.

Von *Balson*¹⁾ ist nach einer dynamischen Methode der Dampfdruck von DDT bei einigen Temperaturen gemessen worden. Als Formel für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes gibt er

$$\log p_s = 14,191 - \frac{6160}{T} \quad (\text{Formel von } Balson) \quad (26)$$

Daraus ergibt sich für

100° C $p_s = 4,7 \cdot 10^{-3}$ mm gegenüber $p_s = 5,9 \cdot 10^{-3}$ mm nach unsern Messungen und für

0° C $p_s = 4,5 \cdot 10^{-9}$ mm gegenüber $p_s = 3,3 \cdot 10^{-7}$ mm nach unsern Messungen.

Man stellt fest, dass die von *Balson* angegebenen Dampfdrucke, namentlich bei tieferen Temperaturen, sehr viel kleiner als die von uns gemessenen Dampfdrucke sind. Die Abweichung ist vermutlich dadurch bedingt, dass der kleine Akkomodationskoeffizient des DDT zu fehlerhaften Werten bei der von *Balson* angewendeten Methode geführt hat. Die von ihm benützte Anordnung besteht nämlich darin, dass zwei kleine Kugeln, deren Innenwand mit DDT bedeckt ist und welche je eine kleine Öffnung besitzt, an einer im Vakuum befindlichen Torsionswaage befestigt werden. Die Zahl der pro Sekunde aus den Öffnungen austretenden Molekeln wird aus dem an der Torsionswaage festzustellenden Drehmoment bestimmt, d. h. aus dem Rückstoss, den die Molekeln der Torsionswaage erteilen. Für die Auswertung wird angenommen, dass der Hohlraum im Innern der Kugel mit DDT gesättigt sei, so dass die Zahl der aus jeder Kugel austretenden Molekeln durch die Grösse der Öffnung und durch den Sättigungsdruck p_s bestimmt ist. Auf Grund der in unsern Versuchen festgestellten Klein-

¹⁾ *E. W. Balson*, Trans. Farad. Soc. **43**, 54 (1947).

heit des Akkomodationskoeffizienten von DDT ist jedoch zu erwarten, dass der Hohlraum im Innern der Kugeln bei den Versuchen von *Balson* mit DDT nur teilweise gesättigt war. Dies dürfte insbesondere bei den von *Balson* bei tiefer Temperatur ausgeführten Messungen gelten, indem bei diesen Versuchen die Kugelöffnung relativ gross gemacht worden war. Wenn aber der Raum innerhalb der Kugel in Wirklichkeit nicht mit DDT gesättigt war, so ist vorauszusehen, dass die gemessenen Dampfdrucke, und zwar ganz besonders die bei tiefen Temperaturen gemessenen, zu klein ausfallen mussten.

Einen weiteren, in derselben Richtung deutenden Hinweis erhalten wir durch Vergleich der aus den Dampfdruckformeln folgenden molekularen Verdampfungswärmen A , bzw. der verallgemeinerten *Troutonschen* Koeffizienten. Für normale Flüssigkeiten sollte der Quotient A/T übereinstimmen, wenn A - und T -Werte, welche einem gleich grossen Dampfdruck der zu vergleichenden Flüssigkeiten entsprechen, eingesetzt werden. Wählen wir als Dampfdruck, bei welchem die A/T -Werte verglichen werden, 10^{-3} mm Hg, so ergibt sich für Quecksilber: $A/T = 51,5$, für Wasser_{fl} $A/T = 54$, für DDT_{fest} nach (25, 25a): $A/T = 58$, nach Formel (26) dagegen $A/T = 78$. Auch dieser Vergleich deutet darauf hin, dass die von *Balson* gemessene Temperaturabhängigkeit zu steil, die bei kleinen Drucken gemessenen Dampfdrucke zu klein ausgefallen sind.

Es ist also zu vermuten, dass die von uns in Tabelle 2 und Figur 4 angegebenen Dampfdrucke der Wirklichkeit entsprechen.

Zusammenfassung.

Der Dampfdruck von DDT zwischen $t = 40$ bis $t = 90^{\circ}$ C wurde nach einer Strömungsmethode gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Sättigung des Dampfes relativ schwer zu erreichen ist, indem die Verdampfungsgeschwindigkeit etwa 10^7 -mal kleiner ist als zu erwarten wäre auf Grund des Sättigungsdruckes und der Annahme, dass im Gleichgewicht die Anzahl der pro cm^2 und pro Sekunde verdampfenden Molekeln gleich der in derselben Zeit auf die Oberfläche gaskinetisch auftreffenden Molekeln sei. Es ist also der Akkomodationskoeffizient von DDT ungefähr gleich 10^{-7} . Er hängt von der Temperatur nur wenig ab.

Zufolge der Kleinheit der Verdampfungsgeschwindigkeit ist der Partialdruck an DDT, welchen ein Stickstoffstrom beim Durchtritt durch eine 70 cm lange aus Quarzpulver und festem DDT gebildete Säule annimmt, von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Es wird gezeigt, wie aus solchen Messungen der Sättigungsdruck genau, der Akkomodationskoeffizient ungefähr bestimmt werden kann.

Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes p_s (in mm Hg) von DDT von der Temperatur ergibt sich auf Grund dieser Messungen:

$$\log^{10} p_s = 9,60 - \frac{4370}{T}.$$