

188. Ein Isoteniskop zur Messung der Totaldampfdrucke einphasiger flüssiger Systeme¹⁾

von H. Arm, H. Daeniker²⁾ und R. Schaller

(25. VIII. 65)

Bei einer systematischen Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte mussten die Dampfdrucke kleinerer Mengen (5–40 ml) einheitlicher Flüssigkeiten und binärer, flüssiger Mischungen mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,05$ Torr bestimmt werden.

Von den zahlreichen Messapparaturen, die in mehreren neueren zusammenfassenden Darstellungen, z. B. [1] [2], beschrieben werden, schieden die dynamischen wegen zu hohen Substanzbedarfs und auch wegen ungenügender Genauigkeit [3] aus. Aber auch die statisch arbeitenden Apparaturen genügten den hier gestellten Anforderungen nicht. Es wurde deshalb aus früher beschriebenen Geräten [4] ein neues Isoteniskop entwickelt.

1. Apparatur. – Fig. 1 zeigt zwei Ansichten des von uns konstruierten Isoteniskops, Fig. 2 die gesamte Dampfdruck-Messapparatur.

Als Vakuumpumpe V dient eine zweistufige Drehschieberpumpe mit Gasballast, Typ D6, der Firma LEYBOLD. Die Kühlfallen F müssen bei laufender Pumpe stets, auch wenn keine organischen Dämpfe abgesogen werden, mit Kältemischung (Trockeneis/Aceton) gefüllt sein, damit keine Öldampfspuren aus der Pumpe in das Manometer P oder in das Isoteniskop diffundieren.

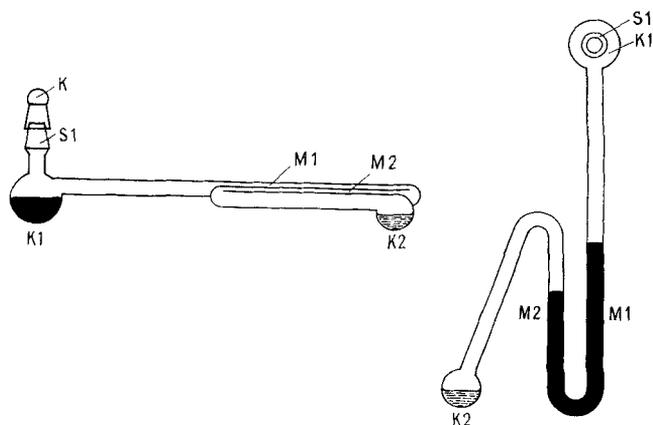


Fig. 1. Zwei Ansichten des Isoteniskops
(Erläuterungen im Text)

¹⁾ Teile dieser Arbeit sind in der Dissertation von H. DAENIKER, Vergleichende thermodynamische Untersuchungen an den binären Systemen Tetrahydrofuran-Wasser und Diäthyläther-Wasser, Bern 1962, enthalten. Mikrofilme der ungekürzten Dissertation sind erhältlich bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern.

²⁾ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Parkersburg, W. Va. U.S.A.

Der Restdruck auf der Vakuumseite wird mit einem Manometer nach ZIMMERLI [2] [5] mittels Kathetometerablesung gemessen. Als Thermostat TH dient ein mit 100 l Wasser gefülltes Aquarium mit Vorderseite aus Spiegelglas. Wenn – wie in unserem Fall – der Arbeitsraum thermostatisiert ist ($24,0^\circ \pm 0,2^\circ$), kann der Thermostat mit einer relativ einfachen Ein-Aus-Regelung mit Hilfe eines Thyratrons auf $25,000^\circ \pm 0,001^\circ$ gehalten werden. Das Kathetometer mit 25facher Fernrohrvergrößerung der Firma SPINDLER & HOYER, Göttingen, besitzt eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0,02$ mm.

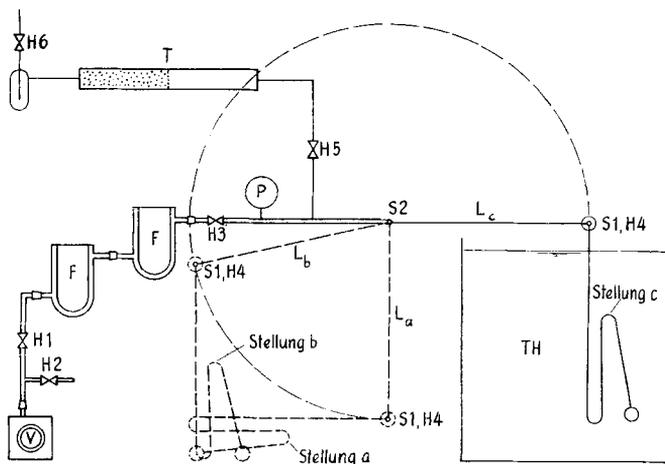


Fig. 2. Gesamte Messapparatur
(Erläuterungen im Text)

Das doppelt rechtwinklig abgebogene Verbindungsrohr L zwischen dem Schliff S2 des Vakuumteiles und dem Schliff S1 des Isoteniskops kann durch Drehen um den Schliff S2 in die Lagen L_a , L_b und L_c gebracht werden, die für die verschiedenen am Isoteniskop auszuführenden Operationen nötig sind. Der gegen das Isoteniskop gerichtete kurze Teil des Rohres L ist mit einem abnehmbaren Hahn H4 versehen.

2. Ausführung der Messung. – 2.1. *Reinigung*: Nach sukzessiver Behandlung mit Salpetersäure und Chromschwefelsäure wird das Isoteniskop mit destilliertem Wasser gespült und darauf 1,5 Std. an der Vakuumapparatur getrocknet. Dabei wird es mit einem Warmluftföhn erwärmt und einige Male mit trockener Luft aus dem mit Silikagel beschickten Trocknungsrohr T gespült.

2.2. *Füllung*: Das Isoteniskop befindet sich in liegender Stellung (Fig. 1, unten). Von der Flüssigkeit, deren Dampfdruck gemessen werden soll, füllt man, je nach Grösse des verwendeten Isoteniskops, 5–40 ml in die Kugel K1. Die Flüssigkeit wird dann durch Kippbewegungen in die Kugel K2 befördert. Hierauf gibt man die für eine richtige Manometerfüllung nötige Menge Quecksilber in die Kugel K1.

2.3. *Entlüftung*: Das Isoteniskop wird mit dem Schliff S1 über das Rohr L in Stellung a an die Vakuumapparatur angeschlossen. Die Kugel K2 wird mit Trockeneis/Aceton gekühlt, wobei bei offenen Hähnen H3 und H4 evakuiert wird. Zugleich wird das Quecksilber in der Kugel K1 auf ca. 50° erwärmt, um eventuell noch vorhandene Flüssigkeitsreste unter dem Quecksilber zu verdampfen. Nach ca. 3–5 Min. werden die Hähne H3 und H4 geschlossen, die Substanz in der Kugel K2 mit dem Föhn erwärmt und dann der Hahn H4 während 1–2 Sek. geöffnet. Der dabei aus dem Isoteniskop entweichende Dampf wird durch Öffnen des Hahns H3 abgesaugt. Dieser Zyklus – Evakuieren der tiefgekühlten Substanz, Auftauen bei geschlossenen Hähnen H3 und H4 und Absaugen der Dämpfe – wird 2–3mal wiederholt und dient dazu, Luftreste aus der Substanz zu entfernen.

Zuletzt werden bei geschlossenem Hahn H4 die Substanz mit Kältemischung gekühlt, die Manometerschenkel M1 und M2 erwärmt und das Isoteniskop anschliessend in Stellung b gebracht, wobei das Quecksilber aus der Kugel K1 in die Schenkel M1 und M2 fliesst. Der Hahn H4 wird nun wieder geöffnet.

2.4. *Gleichgewichtseinstellung*: Man lässt das Isoteniskop sich auf Raumtemperatur erwärmen und bringt es dann durch eine Drehbewegung um die Schlitze S1 und S2 in die Stellung c im Thermostat, wobei darauf zu achten ist, dass die Schenkel M1 und M2 genau senkrecht stehen. Das Temperaturgleichgewicht stellt sich nach ca. 45 Min. ein; es ist erreicht, wenn die Quecksilbermenisken in den Schenkeln M1 und M2 nicht mehr wandern.

2.5. *Ablesung*: Es werden mit dem Kathetometer an den Menisken die relativen Höhen ihrer Scheitel und ihrer Benetzungslinien abgelesen (die Differenz ergibt die absolute Kuppenhöhe) und am Manometer P der Restdruck auf der Vakuumseite bestimmt.

2.6. *Entnahme von Substanzproben nach der Dampfdruckbestimmung*: Bei Mischungen muss deren Zusammensetzung nach der Dampfdruckmessung an einer Probe bestimmt werden. Zu deren Entnahme wird in Stellung c Hahn H3 geschlossen. Durch Hahn H5 wird trockene Luft eingelassen, bis beide Menisken ungefähr gleich hoch stehen. Nun wird Hahn H4 geschlossen und das Isoteniskop samt Hahn H4 durch Lösen des Schliffes S1 vom Vakuumteil abgenommen. Dann wird das Quecksilber in die Kugel K1 zurückgekippt. Hierauf wird wieder in Stellung a an den Vakuumteil angeschlossen und durch Öffnen des Hahns H4 im Isoteniskop der Aussendruck über das Trocknungsrohr T wieder hergestellt. Das Isoteniskop wird von der Vakuumapparatur abgenommen und das Quecksilber abgegossen. Dann wird der Schliff S1 sofort mit der Schliffkappe K verschlossen und die Substanz nach der Kugel K1 gekippt, wo Substanzproben mit einer Injektionsspritze entnommen werden können. Die Volumen von Flüssigkeit und Dampf im Isoteniskop sind so bemessen, dass die Rückkondensation der Dampfphase in die flüssige Phase vor der Probenentnahme und die Verdampfung der Substanz bei der Entfernung des Quecksilbers keine merkliche Konzentrationsänderung ergibt.

3. Auswertung. – Der kathetometrisch bestimmte Dampfdruck a wird noch wie folgt korrigiert:

3.1. *Restdruckkorrektur*: Der am Manometer P abgelesene Restdruck c wird zum Dampfdruck addiert.

3.2. *Korrektur der Kapillardepression des Quecksilbers in den beiden Manometerschenkeln*: Die Korrekturwerte für jeden Schenkel werden einer Tabelle [2] entnommen. Ihre Differenz b (Schenkel M1 minus Schenkel M2) wird zu $a + c$ addiert.

3.3. *Temperaturkorrektur der Höhe der Quecksilbersäule*: Zur Reduktion auf 0° werden die bei 25° gemessenen, nach 3.1. und 3.2. korrigierten Werte mit 0,99548 multipliziert.

4. Messbeispiele an einheitlichen Stoffen (Wasser, Tetrahydrofuran, Methanol)

4.1. *Reinigung und Reinheit der verwendeten Substanzen.* – 4.1.1. *Wasser*: Reinigung in einer Gemischbett-Ionenaustauscheranlage. Anschliessend Austreiben des CO₂ durch Auskochen. Spezifischer Widerstand: ca. $5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

4.1.2. *Tetrahydrofuran*: 2 kg *purum*-Qualität der Firma FLUKA A.G. wurden durch 5stg. Kochen unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid entwässert und von Peroxiden befreit. Darauf wurde die Flüssigkeit über eine Kolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von ca. 60 fraktioniert destilliert. Eine gas-chromatographische Analyse ergab eine Reinheit von $\geq 99,9\%$.

4.1.3. *Methanol*: 2 l Methylalkohol absolut und acetonfrei der Firma FLUKA A.G. wurden mit 25 g Natrium versetzt und nach dessen Auflösung wie oben fraktioniert und analysiert. Reinheit $\geq 99,8\%$.

4.2. *Ausführliches Beispiel einer Einzelmessung*: *Wasser* (der Nullwert der Skala des Kathetometers befindet sich oben):

	Meniskus (mm)	Benetzungslinie (mm)	Kuppenhöhe (mm)	Kapillardepression für Rohr v. 8 mm \varnothing (mm)
Schenkel M1	232,70	233,62	0,92	+ 0,56
Schenkel M2	256,40	257,14	0,74	+ 0,46
	$a = 23,70$			$b = + 0,10$

Restdruck $c = 0,04$ Torr; $a + b + c = 23,84$ Torr; Korrektur auf 0° : $23,84 \cdot 0,99548 = \mathbf{23,73}$ Torr

4.3. Messungsergebnisse:

Substanz	Einzelmessungen (Torr)				Mittelwert und grösste Abweichung
Wasser	23,72	23,78	23,73	23,74	$23,74 \pm 0,04$
Tetrahydrofuran	162,47	162,46	162,42	162,44	$162,45 \pm 0,03$
Methanol	127,04	127,02	127,07		$127,04 \pm 0,03$

Herrn Prof. STGNER sind wir für viele wertvolle Anregungen dankbar. Die Untersuchung wurde durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, und durch Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ermöglicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Konstruktion und Handhabung eines Isoteniskops beschrieben, das die Total-Dampfdrucke einphasiger flüssiger Systeme mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,05$ Torr zu messen erlaubt.

Institut für
allgemeine und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. HALA u. Mitarb., «Vapour-Liquid Equilibrium», Pergamon Press, London 1958; H. KIENITZ in HOUBEN-WEYL, «Methoden der organischen Chemie», Bd. 1/1, p. 255–324, Thieme, Stuttgart 1955; J. GIESSELEN in ULLMANN'S Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2/1, p. 845–856, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1961; G. MILAZZO, Chem. Ing. Techn. 28, 646 (1956).
- [2] G. W. THOMSON in A. WEISSBERGER, «Technique of organic Chemistry», Bd. 1/1, p. 401–522, Interscience Publ., New York-London 1959.
- [3] G. KORTÜM u. Mitarb., Chem. Ing. Techn. 25, 125 (1953).
- [4] A. SMITH & A. W. C. MENZIES, J. Amer. chem. Soc. 32, 1412 (1910); H. S. BOOTH & H. S. HALBEDEL, *ibid.* 68, 2652 (1946).
- [5] A. ZIMMERLI, Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Ed. 10, 283 (1938).