

DIE THERMISCHEN ZUSTANDSGRÖSSEN VON 1,1-DIFLUORÄTHYLEN

J. OTTO und W. THOMAS

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

(Received 25 July 1963)

Zusammenfassung—Eine Anordnung wird beschrieben, die es gestattet, den Verlauf von Isochoren (Linien gleicher Dichte) und den Dampfdruck zu messen. Während der Messungen bleibt die Gasmasse in einem nahezu konstanten Volumen eingeschlossen. Für 1,1-Difluoräthylen ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) werden mehrere Isochoren im Temperaturbereich von -20 bis 70°C und im Druckbereich vom jeweiligen Dampfdruck bis zu 200 kp/cm^2 bestimmt. Ausserdem werden die thermischen Zustandsgrössen der Grenzkurve des Zweiphasengebietes (Dampfdruck, Flüssigkeitsdichte und Dampfdichte) für Temperaturen von -10 bis $29,7^\circ\text{C}$ ermittelt. Für die kritischen Grössen ergeben sich folgende Werte: kritische Temperatur ($29,70 \pm 0,02$) $^\circ\text{C}$, kritischer Druck ($45,51 \pm 0,10$) kp/cm^2 und kritische Dichte ($0,414 \pm 0,002$) kg/l .

1. EINLEITUNG

BEI verflüssigten Gasen, deren kritische Temperatur verhältnismässig hoch (oberhalb 70°C) liegt, entsprechen die im Innern der Behälter beim Transport oder bei der Lagerung auftretenden Drucke den Dampfdrücken des verflüssigten Gases, wenn man dafür sorgt, dass die gasförmige Phase nicht verschwindet. Bei Gasen, deren kritische Temperatur zwischen -10 und 70°C liegt, werden die Behälter aus wirtschaftlichen Gründen meist derart gefüllt, dass die flüssige Phase schon bei Raumtemperatur den Behälter vollständig ausfüllt. In diesem Falle ist die Zunahme des Druckes im Innern des Behälters je GradTemperaturerhöhung ein Mehrfaches der Druckzunahme entlang der Dampfdruckkurve. Für viele der infrage kommenden Gase ist das volumetrische Verhalten im Einphasengebiet nicht bekannt. Daher wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, mit der diese Zustandsgrössen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden können [1].

Untersucht wird 1,1-Difluoräthylen, da die in der Literatur vorhandenen Angaben über das thermische Verhalten besonders im Flüssigkeitsgebiet unvollständig sind. Das Gas wurde von den Farbwerken Hoechst AG. in Frankfurt/Main zur Verfügung gestellt. Die gaschromatographische Analyse ergab 0,02 Vol.-% Vinyl-

fluorid, 0,02 Vol.-% Kohlendioxyd, 0,01 Vol.-% Acetylen und 0,02 Vol.-% Inertgas als Verunreinigungen. Das Gas wurde mehrfach fraktioniert destilliert und anschliessend in einem Vorratsgefäss mit Hilfe von flüssiger Luft verfestigt, wobei die nicht kondensierten Bestandteile abgepumpt wurden.

2. MESSANORDNUNG

Zur Messung der Kurven konstanter Dichte wird eine bestimmte Gasmasse in ein Druckgefäss von bekanntem Volumen eingeschlossen und der Druck dieser Gasmasse in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Den wesentlichen Teil der entwickelten Apparatur [1] bildet das in Abb. 1 dargestellte Druckgefäss aus V2A-Stahl, das ein Volumen von 63 ml besitzt. Der Druck wird über ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr von 3 mm Innendurchmesser auf eine Druckwaage übertragen, die über eine Ölleitung bei D angeschlossen ist. Die Lage des Quecksilbers im U-Rohr kann mit zwei elektrischen Kontakten K bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe lässt sich das Volumen des Druckgefässes während der Druckmessung auf $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ konstant halten. Das Druckgefäss kann über den Anschluss E evakuiert und gefüllt werden.

Zur Füllung wird das verflüssigte Gas aus

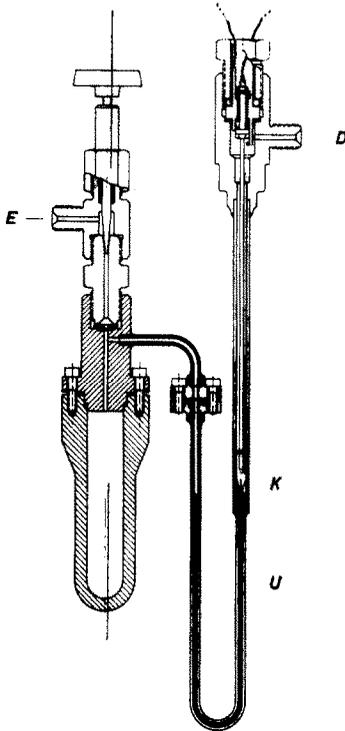


ABB. 1. Druckgefäß zur Messung der thermischen Zustandsgrößen.

der Wägeflesche mit Hilfe von flüssiger Luft in das evakuierte Druckgefäß überdestilliert und nach den Messungen wieder in die Wägeflesche zurückdestilliert. Das Volumen des Druckgefäßes wurde mehrfach gravimetrisch mit Quecksilber bestimmt, wobei die Unsicherheit der gefundenen Volumenwerte maximal $\pm 1\%$ beträgt. Derselbe Volumenwert ergab sich auch aus Messungen mit flüssigem Kohlendioxid, dessen volumetrisches Verhalten gut bekannt ist. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Volumens wurde aus den bekannten Zahlenwerten für den Ausdehnungskoeffizienten und für die elastischen Konstanten des Gefäßmaterials errechnet. Das ergab für das Gefäßvolumen $V_{t,p}$ in ml als Funktion der Temperatur t in $^{\circ}\text{C}$ und des Überdruckes p in kp/cm^2 folgende Beziehung:

$$V_{t,p} = 63,05 \cdot (1 + 4,7 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot p) \quad (1)$$

Das Druckgefäß und das angeflanschte U-Rohr

befinden sich in einem Ölthermostaten, dessen Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 100°C mit Quecksilberthermometern auf $\pm 0,02$ grd bestimmt wird. Die mit dem Druckgefäß verbundene Druckwaage liess Messungen mit einer maximalen Unsicherheit von $\pm 1\%$ zu.

3. DICHTEN IM EINPHASENGEBIET

Befinden sich während der Messung des Druckes als Funktion der Temperatur beide Phasen gleichzeitig (Flüssigkeit und Dampf) im Druckgefäß, so ist die Druck-Temperatur-Abhängigkeit durch den Verlauf der Dampfdruckkurve gegeben. Verschwindet dagegen bei der Erwärmung, z.B. bei der Temperatur t_1 , eine der beiden Phasen, dann folgt der Druck für Temperaturen $t > t_1$ nicht mehr dem Verlauf der Dampfdruckkurve sondern dem einer Isochore (Kurve konstanter Dichte), die bei Verschwinden der Gasphase eine Flüssigkeitsisochore (vgl. Abb. 2) ist. In diesem Fall ist die Dichte im Druckgefäß grösser als die kritische Dichte.

Da die den Isochoren zugeordneten Dichtewerte und die Dichten im Sättigungszustand durch den Schnittpunkt von Isochore und Dampfdruckkurve gekoppelt sind, kann man aus der Dichte der Isochore im Einphasengebiet

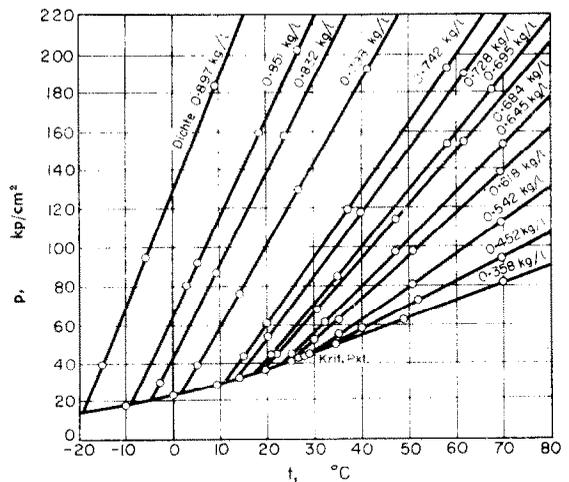


ABB. 2. Druck-Temperatur-Diagramm für 1,1-Difluoroäthylen.*

* Um die Abbildung übersichtlich zu halten, sind nicht alle angegebenen Werte eingezeichnet.

über den Isochorenschnittpunkt mit der Dampfdruckkurve die jeweilige Dichte im Sättigungszustand bestimmen. Diese Methode versagt jedoch in der Nähe der kritischen Temperatur wegen der unsicheren Schnittpunktbestimmung von Isochore und Dampfdruckkurve (vgl. Abb. 2).

Die mit der beschriebenen Apparatur gemessenen Isochoren sind nach Reduktion auf eine mittlere Dichte in Tabelle 1 als Funktion von Temperatur und Druck aufgeführt und in Abb. 2 graphisch dargestellt. Ausgeglichenen Werte sind in Tabelle 2 enthalten. Die in dieser Tabelle eingeklammerten Druckwerte sind durch Extrapolation gewonnen worden. Die mitgeteilten Dichtewerte im Einphasengebiet haben eine

Unsicherheit von etwa $\pm 2\%$. Die von Mears und Mitarb. [2] aus einem p,t -Diagramm abgelesenen Werte liegen bis zu 6 kp/cm^2 unter den in dieser Arbeit mitgeteilten Isothermen (vgl. Tabelle 2). Diese Druckabweichungen haben je nach Neigung der Isotherme relative Dichtedifferenzen von $1-2\%$ zur Folge.

4. DAMPFDRUCKE

Der Dampfdruck wurde im Temperaturbereich von -10 bis 29°C bestimmt. Die Messwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Abb. 2 wiedergegeben. Der kritische Druck wurde durch Extrapolation des gemessenen Druckverlaufs auf die experimentell ermittelte kritische Temperatur ($29,70^\circ\text{C}$)

Tabelle 1. Experimentelle Daten für die Isochoren (Kurven konstanter Dichte) von 1,1-Difluoräthylen

Dichte (kg/l)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Druck (kp/cm^2)	Dichte (kg/l)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Druck (kp/cm^2)
0,897	-15,14	38,55	0,684	22,10	44,90
	- 5,65	94,60		30,81	67,96
	9,30	183,05		47,52	113,73
0,851	3,17	80,23	0,645	62,10	154,42
		91,25		25,15	44,99
		158,72		32,26	61,05
		201,61		47,48	97,01
0,832	- 2,92	29,23	0,618	70,29	152,46
		83,40		24,49	41,03
		86,96		25,08	42,18
		157,27		26,07	44,14
0,798	5,32	39,17	0,542	27,05	46,06
		76,15		30,04	52,08
		129,07		35,26	62,87
		191,76		51,09	96,80
				69,76	138,01
0,742	15,07	43,70	0,452	34,05	50,63
		60,65		40,23	57,87
		118,97		52,14	72,16
		192,30		69,73	93,69
0,728	20,25	53,66	0,358	34,51	49,84
		117,14		49,10	62,71
		189,24		70,14	81,10
0,695	20,89	44,97			
		84,80			
		152,71			
		180,56			

Tabelle 2. Druck von 1,1-Difluoräthylen in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte

Dichte (kg/l)	Druck (kp/cm ²)						
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	65°C	70°C
0,360			54,6	63,6	72,4	76,8	81,2
0,380			55,6	64,6	74,1	78,8	83,6
0,400			56,1	66,0	76,0	81,1	86,2
0,420			56,4	67,2	78,1	83,6	89,1
0,440			56,9	68,6	80,3	86,2	92,1
0,460		(45,9)	57,8	70,2	82,7	89,0	95,3
0,480		(46,0)	58,7	72,0	85,4	92,1	98,9
0,500		(46,1)	59,7	73,9	88,3	95,5	102,8
0,520		(46,3)	60,9	76,1	91,6	99,4	107,2
0,540		46,5	62,4	78,6	95,1	103,5	112,0
0,560		47,2	64,3	81,8	99,6	108,5	117,5
0,580		48,1	66,7	85,5	104,5	114,0	123,7
0,600		49,7	69,8	90,0	110,3	120,4	130,7
0,620		51,8	73,4	95,1	116,8	127,8	139,1
0,640		54,9	78,0	101,3	124,8	136,7	148,6
0,660		59,0	83,6	108,6	134,0	147,0	160,2
0,680	38,1	64,3	91,1	118,3	146,1	160,0	173,8
0,700	43,0	71,5	101,0	130,5	160,0	175,0	190,0
0,720	49,9	80,9	112,6	144,4	176,2	192,2	(208,5)
0,740	59,5	93,2	127,3	161,5	195,9	(213,1)	(230,4)
0,760	71,1	107,6	144,4	181,3	(218,3)	(236,8)	(255,4)
0,780	85,3	124,8	164,4	(204,0)	(243,7)	(263,5)	
0,800	102,2	144,6	187,1	(229,6)	(272,1)		
0,820	123,0	168,5	(215,1)	(260,7)			
0,840	148,7	197,8	(247,0)				
0,860	180,0	(233,0)					

In Klammer gesetzte Werte sind extrapoliert.

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Werte für den Dampfdruck von 1,1-Difluoräthylen

t (°C)	p (kp/cm ²)	p_{ber}^* (kp/cm ²)	$\frac{p - p_{\text{ber}}}{p}$
-10,26	17,51	17,51	0 · 10 ⁻³
0,07	22,91	22,92	-0,4 · 10 ⁻³
9,39	28,81	28,81	0 · 10 ⁻³
14,16	32,21	32,23	-0,6 · 10 ⁻³
19,44	36,41	36,37	+1,1 · 10 ⁻³
19,81	36,66	36,67	-0,3 · 10 ⁻³
22,14	38,72	38,63	+2,3 · 10 ⁻³
24,36	40,53	40,56	-0,7 · 10 ⁻³
25,14	41,29	41,26	+0,7 · 10 ⁻³
26,81	42,77	42,78	-0,2 · 10 ⁻³
27,94	43,84	43,84	0 · 10 ⁻³
28,86	44,76	44,71	+1,1 · 10 ⁻³

* Berechnete Werte nach Gl. (2).

berechnet. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur kann in dem angegebenen Temperaturbereich durch die Gleichung

$$\log_{10} p = 4,9719 - \frac{1189,93}{329,39 + t} \quad (2)$$

wiedergegeben werden. Hierin ist p der Druck in kp/cm² und t die Temperatur in °C. Die nach der obigen Beziehung berechneten und die gemessenen Druckwerte stimmen im untersuchten Temperaturbereich bis auf 2,3% überein (vgl. Tabelle 3). Berechnete Dampfdruckwerte für ganzzahlige Temperaturen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

5. DICHTEN AUF DER GRENZKURVE DES ZWEIFHASENGEBIETES

Die Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand ist indirekt über den Schnittpunkt zwischen

Tabelle 4. Berechnete Werte des Dampfdruckes und der Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand von 1,1-Difluoräthylen für ganzzahlige Temperaturen

t (°C)	p_{ber} (kp/cm ²)	ρ'_{ber} (kg/l)
-10	17,63	0,859
- 5	20,12	0,835
0	22,87	0,809
5	25,90	0,781
10	29,23	0,749
15	32,86	0,714
20	36,83	0,670
25	41,13	0,611
29,70*	45,51*	0,414*

* kritischer Punkt.

Isochore und Dampfdruckkurve bereits mit guter Näherung (vgl. Abb. 4) bestimmt worden. Die genaue Ermittlung der Dichtewerte der Flüssigkeit im Sättigungszustand erfolgt mit Pyknometern aus Duranglas. Sie bestehen aus einem Gefäß von etwa 6 ml Volumen und einer angeblasenen Kapillare von etwa 1,5 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge. Ein Spezialpyknometer—für diese Untersuchungen angefertigt und in Abb. 3 dargestellt—hat im kapillaren Teil kleine kugelförmige Erweiterungen, welche die sich bei Erwärmung ausdehnende Flüssigkeit aufnehmen sollen. Die Wandstärke des Duranglases im Gefäß und in der Kapillare beträgt etwa 3 mm. Auf der Kapillare ist eine Strichteilung angebracht.

Das Volumen bei 0°C wurde in bekannter Weise durch Wägung der eingefüllten Quecksilbermasse erhalten, wobei die Unsicherheit max. $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ betrug. Die Druckdehnung des Pyknometers wurde experimentell bestimmt, während die thermische Ausdehnung aus dem mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Duranglas berechnet worden ist. Den Abschluss der Kapillare des Pyknometers bildete ein kleines Spitzenventil, das nach der Kalibrierung mit Silikonharz aufgekitet worden ist. Das Pyknometer wurde wiederum in der Art gefüllt, dass die zu untersuchende verflüssigte Gasmasse mit Hilfe von flüssiger Luft in das Pyknometer übergeleitet wurde. Die Wägung



Abb. 3. Glaspyknometer zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand.

vor und nach den Dichtemessungen lieferte die eingeschlossene Masse.

Zur Herstellung des Temperaturngleichgewichtes befand sich das Pyknometer in einem Wasserthermostaten, dessen Badtemperatur im untersuchten Bereich bis auf eine Unsicherheit von $\pm 0,02$ grd bekannt war. Aus der von der Temperatur abhängigen Stellung des Flüssigkeitsmeniskus und unter Berücksichtigung der in der Gasphase enthaltenen Gasmasse konnte die Flüssigkeitsdichte berechnet werden. Sie liess sich—ausgenommen in der Nähe des kritischen Punktes—mit einer Unsicherheit von $\pm 1\%$ ermitteln.

Um die kritische Dichte zu erhalten, muss zunächst die kritische Temperatur gemessen werden. Die Meniskusmethode [1] [3], bei der das verflüssigte Gas in ein Glasrohr eingeschmolzen wird, lieferte für die kritische

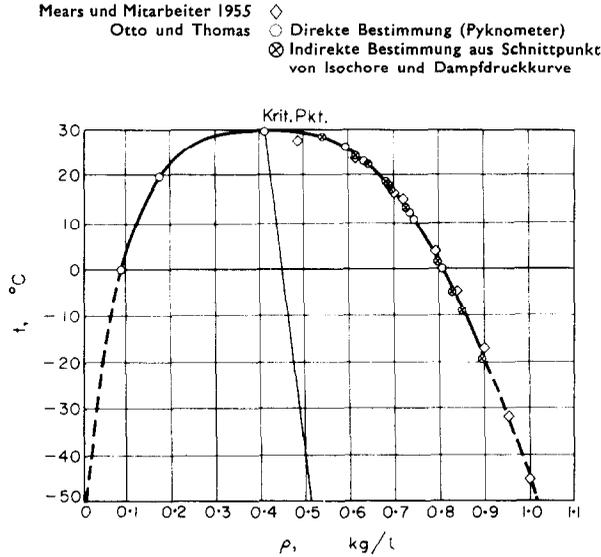


ABB. 4. Grenzcurve des 2-Phasengebietes für 1,1-Difluoräthylen.*

Temperatur den Wert $(29,70 \pm 0,02)^\circ\text{C}$. Damit liegt der erste geometrische Ort für die kritische Dichte fest. Den zweiten geometrischen Ort bildet die Cailletet'sche Gerade. Um sie festlegen zu können, mussten zwei Gasdichten (vgl. Tabelle 5) gemessen werden. Diese wurden ebenfalls mit einem Gaspyknometer bestimmt. Hierbei musste die Bedingung erfüllt sein, dass die Gasphase ein sehr viel grösseres Volumen einnahm als die flüssige Phase. Die rechnerische Bestimmung des Schnittpunktes (vgl. Abb. 4) führte zu einer kritischen Dichte von $0,414 \text{ kg/l}$. Fast denselben Wert ergab die Berechnung nach dem erweiterten Korrespondenzprinzip von Riedel [4].

Im Sättigungszustand kann die Flüssigkeitsdichte ρ' in kg/l als Funktion der Temperatur t in $^\circ\text{C}$ durch folgende Beziehung

$$\rho' = 0,4140 + 0,0014463(29,70 - t) + 0,11366(29,70 - t)^{1/3} \quad (3)$$

wiedergegeben werden. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Gleichung auch in der Nachbarschaft der kritischen Temperatur gültig ist, da sie die Berührung höherer Ordnung mit der kritischen

Isotherme nicht wiederzugeben vermag. Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Dichtewerten in Tabelle 5 lässt erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 26°C grössere Abweichungen als $\pm 0,8\%$ nicht auftreten. Der berechnete Dichtewert $0,5638 \text{ kg/l}$ bei $27,55^\circ\text{C}$ ist schon unsicher und daher in

Tabelle 5. Experimentelle und berechnete Dichtewerte auf der Grenzcurve des Zweiphasengebietes

t ($^\circ\text{C}$)	ρ' (kg/l)	$\rho'_{\text{ber}\dagger}$ (kg/l)	$\frac{\rho' - \rho'_{\text{ber}}}{\rho'}$	ρ'' (g/l)
0	0,8087	0,8090	$-0,4 \cdot 10^{-3}$	92
10,68	0,7451	0,7449	$+0,3 \cdot 10^{-3}$	
12,02	0,7363	0,7357	$+0,8 \cdot 10^{-3}$	
17,90	0,6896	0,6898	$-0,3 \cdot 10^{-3}$	
18,55	0,6842	0,6841	$+0,2 \cdot 10^{-3}$	
18,73	0,6820	0,6824	$-0,6 \cdot 10^{-3}$	
19,86	—	—	—	180
23,17	0,6355	0,6359	$-0,6 \cdot 10^{-3}$	
26,07	0,5943	0,5939	$+0,7 \cdot 10^{-3}$	
27,55	0,5708	(0,5638)	$(+12,3 \cdot 10^{-3})$	
29,70‡	0,414‡	0,414‡		414‡

ρ' Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand

ρ'' Dampfdichte

† berechnete Werte nach Gl. (3).

‡ kritischer Punkt.

* Um die Abbildung übersichtlich zu halten, sind nicht alle angegebenen Werte eingezeichnet.

Klammern gesetzt. In Tabelle 4 sind die auf ganzzahlige Temperaturen bezogene Werte des Dampfdruckes und der Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand zusammengestellt.

Die Dichtewerte von Mears und Mitarb. [2] sind in Abb. 4 mit aufgeführt. Die Abweichungen sind besonders in der Nähe der kritischen Temperatur erheblich, weil die Verff. hier nur die Schnittpunktmethode von Isochore und Dampfdruckkurve angewendet haben. Sie haben im Temperaturbereich unter 15°C die Dichten beider Phasen mit zwei Pyknometern konstanten Innendurchmessers bestimmt, die sich auf derselben Temperatur befanden. Die Messunsicherheit der Flüssigkeitsdichte wird mit $\pm 2\%$ angegeben. Mears und Mitarb. erhalten für die kritischen Grössen folgende Werte: $(30,1 \pm 0,5)^\circ\text{C}$; $(45,21 \pm 0,7)$ kp/cm²; $(0,417 \pm 0,010)$ kg/l. Die entsprechenden Werte

aufgrund der eigenen Messungen lauten: $(29,70 \pm 0,02)^\circ\text{C}$; $(45,51 \pm 0,10)$ kp/cm²; $(0,414 \pm 0,002)$ kg/l. Durch die erheblich geringeren Messunsicherheiten kann der kritische Zustand von 1,1-Difluoräthylen genauer als bisher erfasst werden.

Die Verff. sind Herrn H. Ponnet für die von ihm ausgeführten Messungen und Auswertungen sehr zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. J. OTTO and W. THOMAS, *Z. phys. Chem.* **23**, 84–99 (1960).
2. W. H. MEARS, R. F. STAHL, S. R. ORFEO, R. C. SHAIR, L. F. KELLS, W. THOMPSON and H. MCCANN, *Indust. Engng. Chem.* **47**, 1449–1454 (1955).
3. S. G. MASON, S. N. NALDRETT and O. MAASS, *Canad. J. Res.* **18B**, 103–117 (1940).
4. L. RIEDEL, *Chem.-Ing.-Techn.* **26**, 259–264 (1954).

Abstract—Measurements were made to establish the volumetric behaviour of 1,1-difluoroethylene ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) in the single-phase region in the pressure range from saturation pressure to 200 kp/cm² and in the temperature range from -20°C to 70°C . The observation involved the determination of pressure as a function of temperature for the sample which was confined in a nearly constant volume working cell. The methods of calibration and operation are discussed. Measurements of the vapour pressure, the density of liquid and vapour in the two-phase region, the critical temperature and the volumetric behaviour in the single-phase region are presented.

Résumé—Pour établir la réaction volumétrique du 1,1-difluoro-éthylène dans la région monophasée, on a fait des mesures dans un domaine de pressions compris entre la pression de saturation et 200 kg/cm², et un domaine de températures compris entre -20°C et 70°C . L'expérimentation comprend la détermination de la pression en fonction de la température pour un échantillon enfermé dans une cellule à volume presque constant. Les méthodes de mesures et d'étalonnage sont étudiées. On présente les résultats des mesures de la pression de vapeur, de la densité du liquide et de la vapeur, dans la région à deux-phases, de la température critique et de la réaction volumétrique dans la région à une seule phase.

Аннотация—Проведено исследование волюметрического поведения 1,1-дифторэтилена ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$) в однофазной области при давлениях от давления насыщения до 200 килопонд/см² и температурах от -20°C до 70°C . При этом давление определялось как функция температуры для массы газа с примерно постоянным объемом. Рассматривается методика исследования и способы калибровки. Приводятся результаты измерения давления пара, плотности жидкости и паров в двухфазной области, а также критических температур и волюметрического поведения газа в однофазной области.