

Ein ebullioskopisches Verfahren zur Messung von Sättigungsdampfdrücken

Von U. VON WEBER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Ein Ebullioskop mit adiabatischem Schutz auf dem langen Vermischungsweg der flüssigen und dampfförmigen Phase wird beschrieben und seine Eignung für Dampfdruckmessungen bis zu kleinen Drücken von 10 Torr gezeigt.

Daten über Sättigungsdrücke auch häufig gebrauchter Flüssigkeiten sind oft nicht oder nur dürftig zu haben und man begnügt sich aus einem Meßpunkt, z. B. dem atmosphärischen Siedepunkt nach der PICTET-TROUTONSchen oder verwandten Regeln die Sättigungskurve abzuschätzen. Solche Verfahren können nicht befriedigen, wenn aus den Sättigungsdrücken p_1^0 und p_2^0 zweier Stoffe ihr relatives Dampfdruckverhältnis $\alpha = p_1^0/p_2^0$ als Grundlage der Berechnung destillativer Trennungen aufgestellt werden soll; denn sogar bei Isomeren, also chemisch nahe verwandten Stoffen, führen die individuell verschiedenen Differenzen der Molwärmern $\Delta c_p = c_p^{\text{vap}} - c_p^{\text{liq}}$ zu individuell verschiedenen Sättigungskurven. Umgekehrt die der direkten Messung schwer zugänglichen Molwärmern der Dämpfe zu berechnen, ist ein weiteres Ziel von Dampfdruckmessungen und A. A. FROST und D. R. KALKWART¹⁾ sowie G. M. BARROW²⁾ haben gezeigt, daß man auf diesem Weg zu verlässlichen Werten für die Molwärmern der Dämpfe organischer Stoffe gelangt. Deshalb wurde die Aufgabe gestellt, ein zuverlässiges Verfahren der Dampfdruckmessungen, zunächst in dem für die Destillation wichtigen Bereich zwischen 10 und 760 Torr auszuarbeiten.

Gewählt wurde eine dynamische, ebullioskopische Methode. Die statische ist zwar durch ein Hilfsmanometer, z. B. nach MENZIES³⁾ auf

¹⁾ A. A. FROST u. D. R. KALKWART, J. chem. Physics **21**, 264 (1953).

²⁾ G. M. BARROW, J. chem. Physics **21**, 11 (1953).

³⁾ A. SMITH u. A. W. C. MENZIES, Z. physik. Chem. **75**, 501 (1911).

hochsiedende Stoffe anwendbar, aber abgesehen von der schwierigen Handhabung ist die Gefahr der Fälschung durch flüchtige Verunreinigungen, wie gelöste Luft und vor allem Feuchtigkeit so groß, daß in jedem Fall der Gegenbeweis einzeln geführt werden muß. Hingegen wird im Ebullioskop der Sättigungsdruck unter gleichartigen Bedingungen wie bei der Destillation beobachtet und es läßt sich so konstruieren, daß die flüchtigen Verunreinigungen eines schwerflüchtigen Probestoffes in genügende Entfernung von der Meßstelle zur Kondensationsgrenze hin ausgeschoben werden und die nach einigem Sieden erreichte stationäre Temperatur zugleich die erfolgreiche Selbstreinigung anzeigt.

Das Ebullioskop wird zweckmäßig nach dem Vorgehen von COTTRELL⁴⁾ gebaut, der durch einen umgestülpten eintauchenden Trichter das Gemenge der Dampfblasen und Siedeflüssigkeit gegen das Thermometergefäß sprühen ließ. Eine Abwandlung ist die Umlaufapparatur von SWIETOSLAWSKI⁵⁾, mit der MOSER und ZMACZYNSKI⁶⁾ die statisch von HOLLBORN und Mitarbeitern⁷⁾ beobachteten Sättigungsdrucke des Wassers innerhalb der kleinen Meßfehler des Platinwiderstandsthermometers der PTR reproduzieren konnten. Für unser Vorhaben war jedoch der SWIETOSLAWSKISCHE Apparat nicht geeignet; denn auf den Vorteil der Anwendung von Quecksilberthermometern sollte nicht verzichtet werden; sie zeigen aber den Siedepunkt schwerflüchtiger Stoffe nur genau, wenn der Quecksilberfaden in seiner ganzen Länge auf der Meßtemperatur gehalten werden kann. Ferner macht die sperrige Form des Apparats den Wärmeschutz schwierig und damit hängt ein prinzipieller Einwand zusammen: beim Ebullioskop wirken temperaturerhöhende Einflüsse (Überhitzung) und erniedrigende (Wärmeableitung) gegeneinander und ermöglichen dem erfahrenen Experimentator beide im richtigen Betrag zu kompensieren. Die Literatur über das SWIETOSLAWSKISCHE Ebullioskop zeugt davon, daß gerade diese Erfahrung und Innehaltung genauer Bedingungen, z. B. bezüglich der Höhe des Flüssigkeitspegels zum Erfolg notwendig sind. Zuverlässig kann ein Ebullioskop nur wirken, wenn das echte Phasengleichgewicht erreicht wird. Im Gegensatz zur Kompensation entgegengesetzter äußerer Störungen verläuft die Annäherung an das Phasengleichgewicht von beiden Seiten her asymptotisch, weil die Geschwindigkeit des Phasenübergangs

4) F. G. COTTRELL, J. Amer. chem. Soc. **41**, 721 (1919).

5) M. W. SWIETOSLAWSKI, J. chem. Educ. **5**, 409 (1928).

6) H. MOSER u. A. ZMACZYNSKI, Physik. Z. **40**, 222 (1939).

7) L. HOLLBORN, K. SCHEEL u. F. HENNING, Wärmetabellen, Braunschweig 1919 und LANDOLDT-BÖRNSTEIN.

$d\xi/dt$ in der Nähe des Gleichgewichts der jeweils noch vorhandenen Affinität proportional ist, und wird sich im Ebullioskop dadurch ausdrücken, daß die Meßgröße Temperatur gegen geeignete Betriebsvariable, z. B. Flüssigkeitspegel und Verdampfungsleistung aufgetragen beim richtigen Betrag eine waagerechte Charakteristik hat. Demnach kam es darauf an, das echte Phasengleichgewicht herzustellen, d. h. die beiden Phasen Dampf und Flüssigkeit auf ihrem Weg zur Meßstelle lange intensiv zu mischen und gleichzeitig adiabatisch nach außen abzuschirmen.

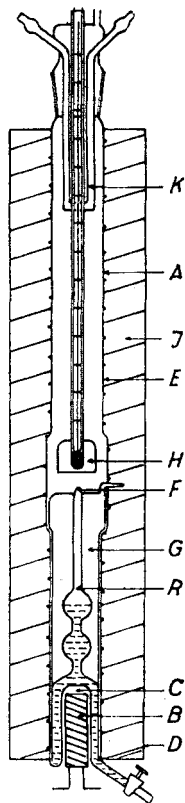


Abb. 1. Das Ebullioskop mit Wärmeschutzmantel

Abb. 1 zeigt das nach diesen Gesichtspunkten entwickelte Ebullioskop. Es besteht aus einem senkrechten Siederohr A von 34 mm lichter Weite und 500 mm Länge. Unten wird die Siedeflüssigkeit durch eine LötKolbenheizpatrone B regulierbar elektrisch beheizt, die in einem Einzug C untergebracht ist, dessen Außenwandung zur Siedererleichterung mit angesintertem Glasstaub bedeckt ist. Durch eine bis fast auf den Boden reichende Manschette D werden alle Dampfblasen gefaßt, mit Flüssigkeit vermischt dem 4 mm weiten Sprührohr R zugeleitet, in zwei kugligen Erweiterungen verwirbelt und durch die Düse F an das Thermometer gesprüht. Das Sprührohr mit den Kugeln ist von einem evakuierten Hohlkörper G umgeben und die am Thermometernest vom Dampf sich trennende Siedeflüssigkeit fließt in dem engen Ringspalt zwischen dem Hohlkörper und dem Siederohr im Kreislauf nach unten zurück. Das Thermometer sitzt in etwas Quecksilber eingebettet im Schutzrohr H mit der angeschmolzenen Abtropfhaube, die das von oben herabfließende Kondensat vom Thermometernest fernhält. Der Quecksilberfaden ist vom kondensierenden Dampf umgeben. Die Beobachtung der von hinten beleuchteten Thermometerskala mit der Lupe und die Abschätzung der 1/10-Skalenteile

durch das Kondensat hindurch macht keine Schwierigkeiten, wenn der obere Teil des Ebullioskops vor dem ersten Gebrauch für 2 Minuten mit einprozentiger Flußsäure glatt geätzt und gelegentlich mit Seifenwasser ausgekocht wird. Das Siederohr ist bis zum Kondensator K von einer Isolierschale aus Glasgestirbt I mit schmalen Spalten umgeben; unter ihr ist das Rohr mit einer elektrischen Schutzheizung E aus dünnem Widerstandsdraht bewickelt. Sie kann wie ein die Meßstelle einhüllender unend-

lich langer Zylinder, in dem die Wärmequelle gleichmäßig verteilt ist, gerechnet werden und wird mit Hilfe einer Eichkurve und des Amperemeters so einreguliert, daß ohne Siedeheizung die zu erwartende Meßtemperatur angenähert als stationäre Temperatur einspielt. Auch der Siededampf hochsiedender Stoffe reicht dann bis zum Kondensator, 250 mm oberhalb des Thermometernestes; der adiabatische Zustand im Sprührohr wird durch den vierfachen Schutz des evakuierten Hohlkörpers, der im Ringspalt noch siedeheiß zurückfließenden Flüssigkeit, der Schutzheizung und der Isolierschale genügend erreicht. Später, bei Untersuchungen mit dem in $0,01^\circ$ geteilten BECKMANN-Thermometer wurde eine Fehlerquelle entdeckt: der Strahl aus der Sprühdüse kann durch seinen hydrodynamischen Sog gelegentlich wandnahe Dampf- oder Flüssigkeitsteilchen, die nicht ganz im Phasengleichgewicht sind, zur Meßstelle mitführen und neuerdings wurde sie deshalb in eine Erweiterung des Sprührohrs ganz innerhalb des Hohlkörpers gelegt. Der Fehler, den die ältere Form hervorrief, bleibt unterhalb $0,01^\circ$ und für die Messung der Sättigungsdampfdrucke unerheblich.

Als Thermometer kamen solche vom ANSCHÜTZ-Typ, in $0,1^\circ$ geteilt und mit 0- bzw. 100° -Punkt versehen und vom Deutschen Amt für Maß

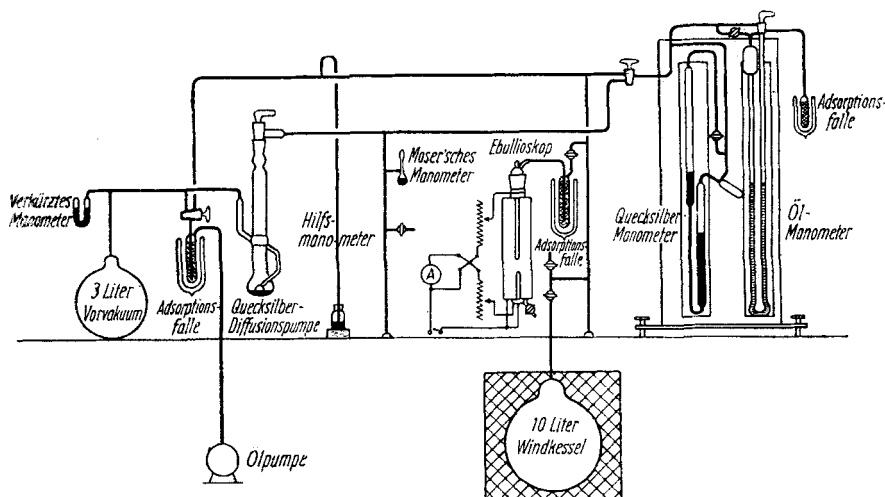


Abb. 2. Gesamtordnung zur Messung von Sättigungsdampfdrucken mit dem Ebullioskop

und Gewicht geeicht zur Verwendung. Die gesamte Anordnung mit einer Ringleitung, an die die Pumpen, Ebullioskop und Manometer angeschlossen sind, zeigt Abb. 2. Der Druck wird am Quecksilbermanometer

von 15 mm lichter Weite und unterhalb 70 Torr zusätzlich an einem Ölmanometer abgelesen, dessen Vakuumseite vor jeder Versuchsreihe ausgepumpt und dauernd mit einer gekühlten Adsorptionsfalle in Verbindung gehalten wird. Die Menisken liest man an geeichten Glasskalen mit einem vierfach vergrößernden Fernrohr mit Visierlinie ab. Das Fernrohr ist in 400 mm Abstand an einer senkrechten Säule geführt, die zur Vermeidung der Parallaxe eine mit den Meßskalen korrespondierende Skala trägt.

Zur Regulierung des Drucks war anfänglich ein Manostat mit Quecksilber und Glasfritte vorgesehen; da er manchmal unkontrollierbar unetwändige Schwankungen von einigen Zehntel Torr verursachte, wurde darauf verzichtet und nur ein 10-Liter-Glasballon als Windkessel benutzt, der in einem größeren Behälter thermisch isoliert ist und eine wenn nicht konstante, so doch nur langsam und in der Beobachtungszeit linear sich ändernde Atmosphäre über dem Ebullioskop sichert. Dementsprechend werden die Drucke und dazwischen einmal weniger die Temperaturen in gleichen Zeitabständen abgelesen und die Mittelwerte der beiden Reihen genommen.

Das Ebullioskop genügte bei allen untersuchten Substanzen dem Kriterium, daß bei der richtigen Temperatur eine ausgedehnte waagerechte Charakteristik vorhanden ist. Sie ergab sich noch bei dem bei 256° C siedenden Diphenyl innerhalb des großen Intervalls von 27–67 Watt Heizleistung, ohne daß an dem in 1/10° geteilten Thermometer Schwankungen oder ein Gang bemerkbar waren.

Unter vermindertem Druck ändert sich der Betriebszustand beträchtlich und schwer abschätzbar in den Auswirkungen und mußte deshalb besonders geprüft werden. Wasser ist hinsichtlich seiner Sättigungskurve zuverlässig bekannt und wegen seiner großen Oberflächenspannung und seines kleinen Kondensationskoeffizienten ein ebullioskopisch schwieriger Stoff und wurde deshalb zur Prüfung ausgewählt. Zwischen 760 und 65 Torr ergab sich innerhalb der Ablesegenauigkeit von 0,01° C bzw. 0,05 Torr am Ölmanometer bei 65 Torr keine Abweichung von den Literaturwerten⁷⁾ der statisch gemessenen Dampfdruckkurve. Bei 46 Torr betrug die Abweichung +0,03° und bei 25 Torr +0,07°; die günstigste Betriebsweise war bei 65 Watt, das ist dicht unterhalb der Heizleistung, bei der das Siedegefaß leer siedet. Lebhaftes, „fast stürmisches“ Sieden ist als günstigste Bedingung ebullioskopischer Versuche bekannt. Bei organischen Stoffen zeigen sich bis zu 9 Torr herunter keine Abweichungen von den Literaturwerten bzw. von der extrapolierten Dampfdruckkurve. Versuche, die Brauchbarkeit in dem

Druckgebiet unterhalb 10 Torr noch genauer zu prüfen, sind in Vorbereitung. Die nachfolgende Arbeit bringt die Meßergebnisse an einigen organischen Stoffen.

Herrn GREIL vom Deutschen Amt für Materialprüfung in Ilmenau danke ich für seine Hilfe bei der Herstellung eines Präzisionsmanometers und der Leipziger Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze für ihre Hilfe bei der Entwicklung des Ebullioskops.

Rostock, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1954.