

## **Eine neue Methode und Apparatur zur Ermittlung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurven auf der Grundlage der Mengenbestimmung**

Von G. KOLLÁR und P. LITERÁTY

Mit 7 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es wurde ein zur Bestimmung des Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtes dienender Apparat nebst Methode beschrieben. Zur Auswertung der zusammengehörenden Werte ist die Kenntnis der mit dem Apparat leicht ermittelbaren Liquidus-Kurve und der Menge des Dampfkondensats des im Gleichgewicht befindlichen Systems nötig. Die Prüfung der Genauigkeit der Methode erfolgte mit Hilfe von aus der Literatur bekannten Gleichgewichtsdaten binärer Systeme. Die mit dem Apparat gemessene Zusammensetzung des azeotropen Gemisches von Methoxysilanen und Äthanol wurde auch durch andere Methoden kontrolliert.

Im Laufe der Untersuchung über Fragen der Destillation von Methyläthoxysilanen traten bei der Ermittlung der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurven sehr erhebliche Versuchsschwierigkeiten auf. Zwischen den Werten der Brechungszahlen der Methyläthoxysilane und des sich von ihnen oft abspaltenden Äthanol besteht nur eine sehr geringe Differenz, weshalb mittels der Brechungszahlen keine genaue Bestimmung der Zusammensetzung des sich im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeits-Dampf-Systems durchgeführt werden konnte. Folglich ergab sich nur die Möglichkeit der chemischen Analyse. Da aber diese in einem solchen Fall sehr umständlich und langwierig ist, wurde versucht, den Umständen entsprechend eine physikalische Methode zu diesem Zweck zu finden.

Bei den unter konstantem Druck arbeitenden Methoden zur Bestimmung des Gleichgewichts von Flüssigkeits-Dampf-Systemen ist übrigens, abgesehen von der eine zu große Präzision erfordernden ebullioskopischen Methode.<sup>1)</sup> Bei den meisten dieser Verfahren muß sogar auch die Analyse der Flüssigkeitsphase ausgeführt werden.

In Tab. 1 sind die Brechungszahlen und Siedepunkte der zu den Versuchen gebrauchten, durch Rektifikation gereinigten Stoffe zusammenge-

<sup>1)</sup> J. PROSZT, GY. KOLLÁR, Acta Chimica 8, 171 (1955).

stellt. Ihre Reinheit wurde auf Grund der in der Literatur gegebenen Brechungszahlen geprüft<sup>2) 3) 4)</sup>. In der Tabelle ist zu sehen, daß die Siedepunkte der Flüssigkeiten nicht zu nahe aneinander liegen, was zur Idee der Konstruktion des weiter unten folgenden Apparates bzw. der Auswertungsmethode führte.

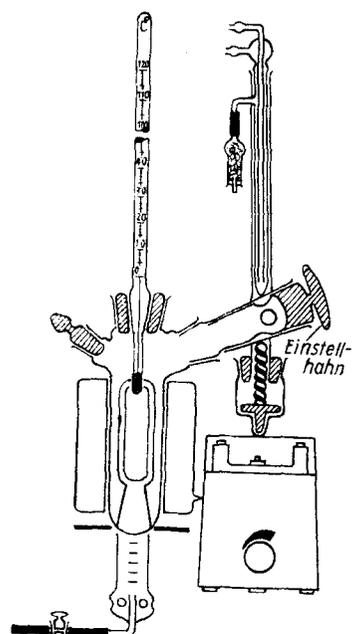


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht

Die Bestimmung der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte wurde in dem in Abb. 1 ersichtlichen Apparat unternommen, der eigentlich eine Weiterentwicklung des Ebullioskops mit Vakuummantel darstellt, über den schon früher berichtet wurde<sup>1)</sup>.

Arbeitsprinzip des Geräts: Mit Hilfe des mit einer T-Bohrung versehenen Einstellhahnes fließt bei der einen Stellung des Hahnes das Kondensat von dem vertikal stehenden

Stabkühler die innere Seite des Hahnes entlang unmittelbar in den Siederaum des Ebullioskops zurück. Bei dieser Stellung (Abb. 2a) werden die Gleichgewichts-Siedetemperaturen der Flüssigkeitsgemische, d. h. die Punkte der Liquidus-Kurve, ermittelt. Bei der anderen Stellung des Hahnes (Abb. 2b) gelangt das Dampfkondensat zuerst in den mit einem magnetischen Rührwerk versehenen Rezipienten und von da dann weiter in den Siederaum. Der obere Teil des Rührwerks folgt einer Schneckenlinie; durch die beim Drehen nach unten laufende Bewegung wird so das Kondensat mitgerissen und somit eine schnelle und vollständige Homogenisation gewährleistet.

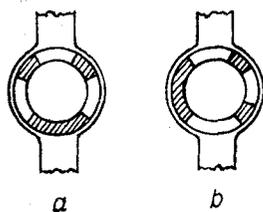


Abb. 2. Funktion des Einstellhahns

Tabelle 1

Verbindung	Brechungszahl bei 25 °C	Siedepunkt (°C)
Trimethyläthoxysilan	1,3712	75,7
Dimethyläthoxysilan	1,3793	113,4
Methyltriäthoxysilan	1,3811	143,5
Äthanol	1,3584	78,4

<sup>2)</sup> H. FREISER, M. V. EAGLE u. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2824 (1953).

<sup>3)</sup> D. F. PEPPARD u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 73 (1946).

<sup>4)</sup> C. TAMBORSKI u. H. W. POST, J. Org. Chem. **17**, 1400 (1952).

Der Rezipient ist durch Glasschliff zum Apparat geschlossen, wodurch das Wägen des Kondensats ermöglicht ist. Der Rezipient ist samt Rührwerk zu wägen, wobei er mit einem geschliffenen Deckel zu verschließen ist, um Verluste durch Verdampfen zu verhindern.

Die Messung erfolgt folgendermaßen:

Man geht aus von einem Gemisch bekannter Menge  $m_F$  und Zusammensetzung  $z$ , das so lange im Siedezustand zu halten ist, bis die Temperatur konstant bleibt. Darauf kommen wir später nochmals zurück. Dann läßt man das magnetische Rührwerk anfahren, wobei durch Umdrehen des Einstellhahnes der Weg des rückfließenden Kondensats dahingehend verändert wird, daß es nunmehr rückstandslos in den Rezipienten gelangt. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, dreht man den Hahn in die ursprüngliche Stellung zurück, wartet, bis sich das Kondensat abgekühlt hat, demontiert den Rezipienten, bedeckt ihn schnell und wägt. In Kenntnis des Gewichtes des leeren Gefäßes läßt sich die Menge  $m_K$  des darin befindlichen Dampfkondensats bestimmen.

Kennt man weiterhin die Siedepunktskurve, so läßt sich die Zusammensetzung  $x$  des nunmehr im Siederaum im Gleichgewichtszustand befindlichen Flüssigkeitsgemisches ermitteln. Damit läßt sich die Zusammensetzung des Dampfkondensats leicht errechnen:

$$y = \frac{m_F}{m_K} (z - x) + x, \quad (1)$$

wobei  $y$  den Anteil der flüchtigeren Komponente im Dampfkondensat in Gewichtsprozenten und  $z$  bzw.  $x$  die Anteile der flüchtigeren Komponente in den flüssigen Phasen vor und nach der Kondensatabnahme, ebenfalls in Gewichtsprozenten, bedeuten.

Am unteren Teil des Siedegeäßes wurde eine durchlochte Asbestplatte von entsprechender Größe angebracht, durch die das Erhitzen des Ebullioskops erfolgte.

Bei der Messung muß ein gleichmäßiges Sieden gesichert werden; es ist dafür Sorge zu tragen, daß kein Überhitzen auftritt. Dies kann mit Hilfe eines mit Flammenhöhemessers versehenen gläsernen Glasmikrobrenners leicht erreicht werden<sup>1)</sup>, wenn darauf geachtet wird, daß

1. die Flammenhöhe während der Messung konstant bleibt, d. h., daß die in der Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge sich nicht verändert.
2. das Kühlwasser gleichmäßig strömt.

Die Ablesung der Temperatur erfolgte ungefähr dreiminütlich. Das Meßergebnis darf nur dann angenommen werden, wenn sich der abgelesene Wert während drei aufeinanderfolgenden Ablesungen nicht verändert. Bei jeder Ablesung ist der Barometerstand zu registrieren, damit die eventuellen Druckschwankungen in Betracht gezogen werden können.

Der mit Hahn versehene Aufsatz wird zweckmäßig mit Asbestband isoliert, um die Fraktionierung des Flüssigkeitsgemisches zu verhindern.

Die Funktion des Apparats wurde mit dem Gemisch Aceton/Wasser kontrolliert. In Abb. 3 sieht man die mit Hilfe von Literaturdaten aufgezeichnete Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurve von Aceton und Wasser, die mit den unter Verwendung des beschriebenen Apparats gewonnenen Meßpunkten verglichen ist. Wie man erkennt, ist die Übereinstimmung befriedigend. (Die Meßpunkte sind im Vergleich zur Gleichgewichtskurve eher in Richtung höherer Konzentrationswerte der leichter flüchtigen Komponente verschoben, was sich aus der Natur der Messung ergibt, da die Menge des Kondensats infolge des Verlustes durch Verdampfen immer um etwas niedriger ist, als die Menge des tatsächlichen Gleichgewichtsdampfkondensats.)

Bei unseren Messungen wurde auch die Zeit gemessen, die verging, bis sich das Gleichgewicht einstellte. Dies erfolgte, indem vom Anfang des Sammelns des Kondensats an die Siedetemperatur minütlich abgelesen und die erhaltenen Daten als Funktion der Zeit graphisch dargestellt wurden. In ungefähr fünf Minuten füllt sich der Rezipient; von da an

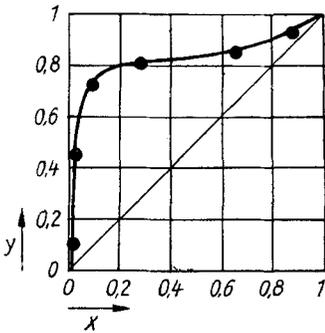


Abb. 3. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurve des Systems Aceton-Wasser. Literaturangaben. Mit ● sind die gemessenen Daten bezeichnet

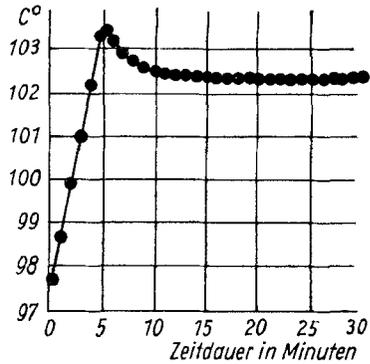


Abb. 4. Zeitdauer der Einstellung des Gleichgewichts

waren noch ungefähr 10 Minuten bis zum Eintreten des Gleichgewichts nötig, d. h., nach zweimaligem Austauschen der im Rezipienten befindlichen Stoffmenge ändert sich die Temperatur weiter nicht mehr. Trotz dieses Umstands betrug die Meßzeit der Bestimmung des Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichts ungefähr die fünffache Zeit, als zur einmaligen Auf-

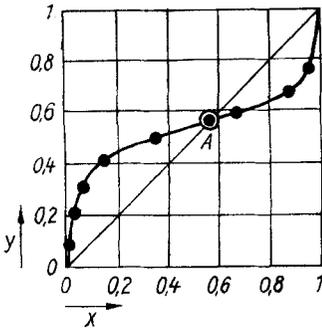


Abb. 5. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurve von Trimethyläthoxysilane und Äthanol. A: Azeotrop

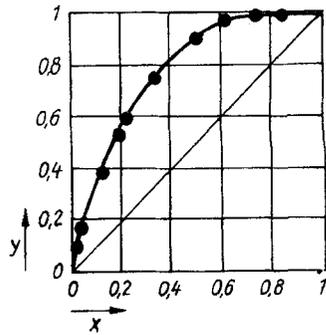


Abb. 6. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurve von Trimethyläthoxysilan und Dimethyläthoxysilan

füllung des Rezipienten nötig war, währenddessen sich das Gleichgewicht sicher einstellte. Dies ist übrigens durch Abb. 4 veranschaulicht, wo die horizontale Strecke der Kurve ungefähr in der fünfzehnten Minute beginnt.

Tabelle 2

Flüssigkeitspaar	Mol-% der flüchtigeren Komponente in der		Gleichgewichts- Siedetemperatur °C
	Flüssigkeits-Phase	Dampf-Phase	
Äthanol-Trimethyl- äthoxy-silan	0,0	0,0	78,4
	1,2	8,8	77,8
	3,6	21,4	75,7
	6,4	30,7	74,0
	14,9	41,0	70,8
	35,2	50,0	68,1
	66,8	60,1	67,3
	88,1	67,8	70,0
	95,7	77,6	72,8
	100,0	100,0	75,7
Trimethyl-äthoxy-silan- Dimethyl-diäthoxysilan	0,0	0,0	113,4
	1,5	8,2	112,5
	4,2	16,0	111,1
	12,5	39,0	107,4
	20,0	53,1	103,2
	22,1	58,4	102,4
	34,2	74,3	96,9
	50,2	89,0	90,2
	60,5	95,2	86,7
	74,7	97,9	81,0
85,0	98,8	78,7	
100,0	100,0	75,7	
Äthanol-Dimethyl- diäthoxy-silan	0,0	0,0	113,4
	4,0	22,7	107,6
	8,7	41,0	98,5
	23,1	58,2	88,2
	41,2	66,1	82,7
	62,0	75,8	79,5
	85,8	88,0	78,5
	97,8	96,6	78,3
	100,0	100,0	78,4

Die Bestimmung der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurven der aus Methyläthoxy-silanen und Äthanol Komponenten bestehenden binären Gemische wurde auf oben beschriebener Weise mit diesem Apparat unternommen. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß mit einer Einwaage zwei Gleichgewichtswerte bestimmt werden können, d. h., nachdem sich das Gleichgewicht einstellt, kann man mit der im Siederaum zurückbleibenden Lösung nach Entleeren und Trocknen des Rezipienten noch eine zweite Messung unternehmen. Die Genauigkeit dieser zweiten Messung ist infolge der Verluste durch Verdampfen natürlich wesentlich niedriger als die der ersten, doch befindet sich der Fehler der Messung noch immer innerhalb der bei derartigen Bestimmungen üblichen Genauigkeitsgrenzen. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 5, 6 und 7 dargestellt, die Ergebnisse in Tab. 2 ersichtlich.

Die mit Hilfe der Flüssigkeits-Dampf-Kurven bestimmte Zusammensetzung der azeotropen Gemische wurde sicherheitshalber auch durch die einfach ausführbare und sehr verlässliche ebullioskopische Methode geprüft<sup>5)</sup>.

Beim Darstellen der Daten des BECKMANNschen Thermometers als Funktion der Zusammensetzung des siedenden Gemisches erhält man Kurven, die deutliche Minima aufweisen. Die der Minima entsprechende Zusammensetzung der Flüssigkeit zeigt gute Übereinstimmung mit den Daten der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtsapparatur (Tab. 3).

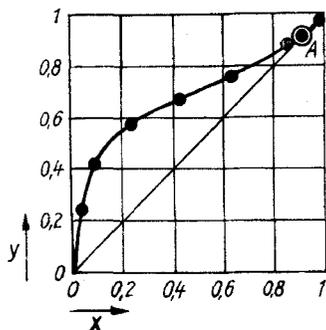


Abb. 7. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtskurve von Äthanol und Dimethyl-Diäthoxysilan. A: Azeotrop

Tabelle 3

Flüssigkeitspaar	Azeotropische Zusammensetzung in Molprozent	
	mit Ebullioskop	auf Grund der Gleichgewichtskurve
Trimethyl-äthoxy-silan-Äthanol	42,3	43,0
Äthanol-Dimethyl-diäthoxy-silan	94,3	94,0

Der Meßfehler des Apparats zur Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtsbestimmung hängt in erster Linie von der Richtigkeit der Bestimmung der Liquidus-Kurve ab. Offensichtlich wird nämlich die Genauigkeit der Messung durch die Temperaturdifferenz der Komponenten untereinander sowie zwischen den reinen Komponenten und dem azeotropen Gemisch beeinflusst, weshalb die Empfindlichkeit des Thermometers entsprechend einzustellen ist. Bei der Gleichgewichtsbestimmung von Methyläthoxysilanen wurden z. B. Thermometer von 0,1° Genauigkeit benutzt. Ist die Steilheit der Liquidus-Kurve hinreichend oder findet nur eine geringere Temperaturänderung in der Umgebung des Azeotrops statt oder will man Höchstgenauigkeit erzielen, so nimmt man ein Thermometer von 0,01° Einteilung oder ein BECKMANN-Thermometer, das auf eine bekannte Temperatur eingestellt ist. Wie bekannt, läßt sich beim oben beschriebenen Ebullioskop die Änderung der Siedetemperatur am BECKMANN-Thermometer mit  $\pm 0,002^\circ\text{C}$  Genauigkeit bestimmen.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dozenten I. NAGY, Leiter des Lehrstuhls für Anorganische Chemie, meinen aufrichtigen Dank für seine nützlichen Ratschläge aussprechen.

<sup>5)</sup> GY. KOLLÁR u. P. LITERÁTY, Periodica Polytechnica 8, 9 (1965).

Budapest, Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität, Gellért tér 4.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1964.