

Statische Dampfdruckmessung mit kleinen Substanzmengen.

Von
H. Tschamler und F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

A. Allgemeines.

Es besteht ein ausgesprochener Mangel an *genauen* Dampfdruckmessungen binärer flüssiger Mischungen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine *statische* Methode auszuarbeiten, in der in einem Arbeitsgang die Dampfdrucke von flüssigen Reinstoffen und die Totaldampfdruckkurven von binären flüssigen Mischungen unter schärfster Kontrolle der Reinheit, insbesondere der Entgasung der verwendeten Stoffe gemessen werden können. Um möglichst reine oder auch relativ kostbare oder nur schwer zu reinigende Stoffe verwenden zu können, war es wesentlich, mit *kleinen Mengen* (5 bis 10 ccm) zu arbeiten, was die Verwendung einer *dynamischen* Methode von vornherein ausschließt^{1, 2}.

In der Apparatur sind folgende Operationen durchzuführen:

1. Eine möglichst radikale Entgasung der einzelnen Komponenten mit scharfer Prüfung auf Gasfreiheit und gleichzeitig auch auf die sonstige Reinheit der Substanzen;

2. der Transport der einzelnen reinen (gasfreien) Komponenten in ein Meßgefäß mit anschließender *p*-Messung.

Bei Mischungen außerdem noch:

3. Die Vermischung der entgasten Komponenten in der geschlossenen Apparatur mit anschließender *p*-Messung.

Zu 1. Die *Entgasung* von Flüssigkeiten ist bei vielen Dampfdruckmessungen offenbar keineswegs mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt

¹ J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 141 (1900).

² G. C. Schmidt, Z. physik. Chem. **99**, 71 (1921).

worden. Die Löslichkeiten der praktisch allein in Frage kommenden Gase O_2 und N_2 sind zwar in den meisten Flüssigkeiten klein (vgl. Tabelle 1) und in den entsprechenden kristallisierten Festphasen gewöhnlich noch viel kleiner. Die Ausscheidung von Gasen aus übersättigten flüssigen oder festen Lösungen zeigt aber fast stets erhebliche Verzögerungen, so daß auch ein mehrfaches Ausfrieren und Auftauen im Vakuum keineswegs genügend wirksam zu sein braucht³. Wirksamer ist ein längeres Auskochen unter Vakuum mit zeitweisem Abziehen des Dampfes und des in ihm angereicherten Gases^{4, 5}. Verbessert wurde diese Methode durch die Ausbildung einer möglichst großen Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung⁶. *A. Smits* und Mitarbeiter³ versuchen, diese Gleichgewichtsbeschleunigung durch langsames Abdestillieren eines großen Teiles der Flüssigkeit zu erreichen. Sie haben auch als erste ein *Differentialmanometer* angeschlossen, mit dessen Hilfe sich unmittelbar prüfen läßt, ob ein Destillat den gleichen Dampfdruck wie der bereits als gasfrei angesprochene Rest der Flüssigkeit besitzt. Die Gleichheit des Dampfdruckes von Destillat und Rest — zweckmäßig bei verschiedenen Temperaturen geprüft! — dient jedoch nicht nur als ein äußerst empfindliches Kriterium für Gasfreiheit, sondern auch für die Reinheit der Flüssigkeit; denn eine schon nach *kurzer* Kommunikation der Dampf Räume von Destillat und Rest auftretende Dampfdruckdifferenz kann nur auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein³. Diese Prüfung erschien uns so wesentlich, daß wir das Meßprinzip von *A. Smits* und Mitarbeitern übernahmen, um so mehr, als die Entgasung nach *R. K. Taylor*⁶ und ihre Prüfung einen erheblichen apparativen Mehraufwand bedingt hätte.

Es soll aber noch auf zwei weitere Verbesserungen der *Smits*schen Methode hingewiesen werden:

a) Starkes Rühren mit oftmaliger Erneuerung der Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtszustandes wesentlich. Wir haben diesen Punkt bei unserer Apparatur berücksichtigt.

b) Vor der Entgasung nach *Smits* kann die in der Flüssigkeit gelöste Luft mittels eines inerten Gases, dessen Löslichkeit *wesentlich geringer* als die der Luft ist, ausgespült werden. Als Grundlage für dieses Vorgehen haben wir in Tabelle 1 die *Bunsenschen* Absorptionskoeffizienten α für verschiedene Gase und Flüssigkeiten bei 20° C zusammengestellt.

³ *A. Smits, E. L. Swart, P. Bruin und W. M. Mazee, Z. physik. Chem., Abt. A 155, 143 (1931).*

⁴ *K. Drucker und E. Moles, Z. physik. Chem. 75, 409 (1910).*

⁵ *L. Riccoboni, Gazz. chim. Ital. 71, 139 (1941).*

⁶ *R. K. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 52, 3576 (1930).*

Tabelle 1. Die *Bunsenschen* Absorptionskoeffizienten α bei 20° C für verschiedene Gase und Flüssigkeiten [nach *A. E. Markham* und *K. A. Kobe*, Chem. Reviews 28, 519 (1941)].

	Helium	Neon	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Wasser	0,0089	0,0103	0,0182	0,0170	0,0284
Methanol	0,0313	0,0430	0,0902	0,1348	
Äthanol	0,0282	0,0400	0,0769	0,1400	0,284
			0,0862		
Benzol	0,0180	0,0270	0,0625	0,1114	0,2185
			0,0698	0,1166	
Aceton	0,0309	0,0456	0,0703	0,1742	0,274
			0,0950		

Nach Tabelle 1 würde bereits ein Ausspülen mit Wasserstoff eine Verbesserung darstellen; besonders günstig wäre aber offenbar Helium. Da uns jedoch zur Zeit Helium nicht zur Verfügung steht, können wir diese wesentliche Verbesserung jetzt noch nicht verwerten, behalten sie uns aber für die Zukunft vor.

Zu 2. und 3. Die Herstellung der Mischungen mittels abgeschmolzener Ampullen könnte in unserer Anordnung entweder A. durch Abschlagen der Ampullenspitzen, nachdem die Ampullen mittels Schliffen in das Meßgefäß eingesetzt sind⁷, oder B. durch völliges Zerschlagen der Ampullen im Meßgefäß erfolgen. Dies hat bei kleinen Flüssigkeitsmengen folgende Nachteile:

a) In beiden Fällen A und B können in den abgeschlagenen Ampullenspitzen Reste der reinen Komponenten verbleiben und

b) im Fall A können in den nur aufgeschlagenen Ampullen auch noch Tropfen hängen bleiben.

Nach einer zuverlässigeren Methode werden die Ampullen in einem Hilfsgefäß zerschlagen und die entstandene Mischung wird *vollständig* in das Meßgefäß destilliert, worauf die Verbindung zum Hilfsgefäß abgeschmolzen wird^{8, 9}. Für Reihenuntersuchungen ist diese Methode jedoch sehr zeitraubend und enthält gewisse apparative Komplikationen. Wir halten es bei kleinen Flüssigkeitsmengen für am zweckmäßigsten, die beiden Vorratsgefäße mit den gasfreien Komponenten durch *Stocksche* Ventile¹⁰ abzuschließen und eine Komponente nach der anderen in der gewünschten Menge in das Meßgefäß zu destillieren.

Der Dampfdruck wird prinzipiell immer mit einem Hg-Manometer gemessen, was entweder *direkt* oder auch *indirekt* geschehen kann; bei

⁷ *M. Hoepfener* und *A. v. Antropoff*, Z. physik. Chem., Abt. A 152, 95 (1931).

⁸ *J. Blocher, jr.* und *J. Campbell*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2100 (1947).

⁹ *S. E. Wood*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1510 (1937).

¹⁰ Z. Elektrochem. 23, 33 (1917).

letzterer Methode wird der Dampfdruck mit dem Druck eines Ausgleichsgefäßes mittels eines Differentialmanometers verglichen. Da wir in diesem Verfahren keinen wesentlichen Vorteil sehen, wenden wir die apparativ einfachere *direkte* Dampfdruckmessung an.

Bei der Bestimmung von Mischungsdampfdrucken sind folgende Punkte besonders zu beachten:

1. Bei Mischungen ist eine — zumindest zeitweilige — *Rührung* mit wirkungsvoller Erneuerung der Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf noch *viel notwendiger als bei Reinstoffen*, damit die Dampfphase tatsächlich auch der vorgegebenen Konzentration der flüssigen Phase entspricht; gleichzeitig wird damit auch die Einstellung des Gleichgewichtes wesentlich beschleunigt.

2. Die Flüssigkeit und der *gesamte* Dampfraum müssen auf innerhalb $\pm 0,01^\circ \text{C}$ gleicher Temperatur gehalten werden können; hält man die Dampfphase, um eine Kondensation zu vermeiden, auf einer höheren Temperatur als die flüssige Phase, so sind erhebliche Fehler möglich¹¹.

3. Der für die Zuführung der Komponenten und das direkte Evakuieren des Meßgefäßes unvermeidliche *tote Raum* muß so klein als möglich gehalten werden.

4. Besonders bei großen Dampfdrucken kann ein beträchtlicher Temperaturunterschied innerhalb des Manometerquecksilbers (z. B.: Versuchstemperatur 100°C , Raumtemperatur 20°C) einen merklichen Fehler im Absolutwert des Dampfdruckes verursachen (gilt auch für Reinstoffe).

B. Beschreibung der Apparatur.

Die Gesamtapparatur besteht aus zwei Teilen:

a) Apparatur zur Entgasung der reinen Flüssigkeiten und zur Prüfung auf Gasfreiheit (Abb. 1) und

b) Apparatur zur statischen Dampfdruckmessung (Abb. 2).

Zur Evakuierung der Gesamtapparatur dient eine zweistufige Hg-Dampfstrahlpumpe (Betriebsvakuum zirka $5 \cdot 10^{-4}$ Torr). Die Prüfung des Vakuums erfolgt mit einem drehbaren Vakuummeter nach *H. Moser*¹² (Meßbereich: 760 bis $1 \cdot 10^{-4}$ Torr); zur Kontrolle des Hochvakuums in den dem Vakuummeter entfernteren Apparaturteilen dient ein Hochfrequenzprüfgerät.

Zu a. Dieser Teil der Gesamtapparatur ist im wesentlichen der Anordnung von *A. Smits* und Mitarbeitern³ nachgebildet. (*L*) ist eine Luftschleuse zum Hochdrücken des Hg-Niveaus in das Differentialmanometer (*DM*). Der eine Schenkel von *DM* ist mit einer zirka 5 ccm fassenden Glasphiolen (*G*) fest verbunden, der zweite Schenkel von *DM* steht mittels Schlifften mit dem 100-cm-Kolben (*K*), in den die zu entgasende Flüssigkeit eingefüllt

¹¹ *K. H. Meyer* und *R. Lühdemann*, *Helv. chim. Acta* **18**, 307 (1935).

¹² *Physik. Z.* **36**, 1 (1935).

wird, und dem Glasrechen (R) in Verbindung. Im Kolben (K) befindet sich ein kleines, mit Eisenpulver gefülltes, schlangenförmig gekrümmtes, abgeschlossenes Glasröhrchen, das von außerhalb durch einen Alnico-Magnet beliebig bewegt werden kann und zur Rührung der Flüssigkeit in K dient. Der Rechen R besteht aus dem Ansatzschliff (Sch), einem Stock-Ventil (St) und drei gleich großen (zirka 30 ccm) Glasampullen (A_1, A_2, A_3), die an den verjüngten Stellen leicht abgeschmolzen werden können.

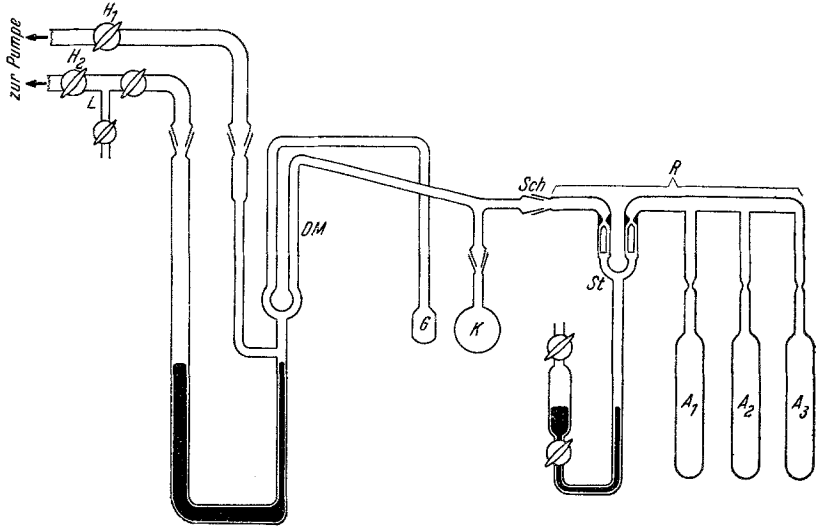


Abb. 1. Apparatur zur Entgasung reiner Flüssigkeiten und zur Prüfung auf Gasfreiheit.

Zu b. Das Meßgefäß (M) — Füllhöhe zirka 5 ccm — besitzt oben eine Schliffverbindung mit dem geschlossenen Hg-Manometer (Ma) (innere Weite: 0,8 und 4 mm; Meßbereich: 0 bis 650 mm) und ist durch das Sinterplattenventil (SV) gegen die Pumpe, durch das Stock-Ventil (St_1) gegen den zur Zuführung der gasfreien Flüssigkeit dienenden Apparaturteil verschließbar. Der gesamte Dampfraum beträgt zirka 35 ccm. Das Einsetzen von Ma in M von oben hat den Vorteil, daß 1. das an sich empfindliche Manometer leicht abgenommen werden kann und 2. eine bequeme Entnahme einer Mischung aus M zur Konzentrationsbestimmung gewährleistet ist. Die Rührung der Flüssigkeit in M erfolgt nach demselben Prinzip wie in K .

Bei der Dampfdruckmessung eines Reinstoffes wird der Rechen R über Sch direkt mit dem Schliffgegenstück S und somit mit M verbunden. Bei Dampfdruckmessungen von Mischungen muß zwischen Sch und S ein Zwischenstück Z mit Absaugansatz eingesetzt werden.

Die gesamte Dampfdruckapparatur befindet sich bis zu der in Abb. 2 markierten Höhe h in einem Wasserthermostaten (Inhalt zirka 40 l). Die Temperatureinstellung wird durch ein amtlich geeichtes Hg-Thermometer (Meßbereich: 0° bis 100° C; 0,1°-Teilung) auf 0,05° C kontrolliert; die Temperaturkonstanz des Thermostaten wird mittels eines Beckmann-Thermometers (Meßbereich: 10°; 0,02°-Teilung) geprüft und beträgt bei 25,00° C $\pm 0,01^\circ$.

Die Niveaugefäße von SV und St_1 sind über den Wasserspiegel des Thermostaten verlängert und absperrbar. Die möglichst kurze Vakuumschlauchverbindung zwischen den eigentlichen Ventilen und den dazugehörigen Niveaugefäßen wird durch Klemmen, deren Druckschrauben von außerhalb des Wasserthermostaten bedient werden können, abgesperrt.

Die Nullmarken für Hochvakuum sind an den beiden Schenkeln des Manometers Ma bezeichnet. Die Höhe der Hg-Menisken in Ma wird mit

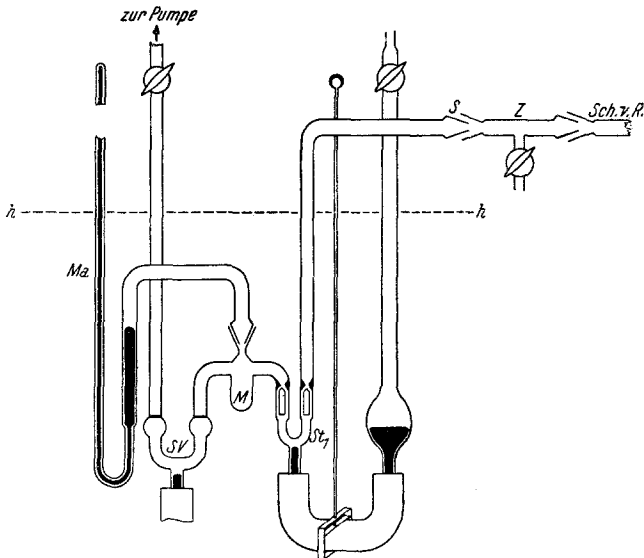


Abb. 2. Apparat zur statischen Dampfdruckmessung.

Hilfe eines Kathetometers (Maßstab amtlich auf 0,05 mm geeicht) bestimmt, wobei durch Einspielen einer Libelle am Fernrohr ein Parallaxenfehler verhindert werden soll.

C. Versuchsverlauf.

1. Entgasen der Flüssigkeiten (Abb. 1).

30 ccm der gereinigten und stets mit Hilfe der Erstarrungskurve auf Reinheit geprüften Substanz werden in K eingefüllt, ausgefroren, und die gesamte Apparatur evakuiert. Ist Hochvakuum erreicht, wird durch Absperrn der Hähne H_1 und H_2 das Absaugen unterbrochen, die Substanz auftauen gelassen, einige Male kräftig durchrührt, abermals ausgefroren und neuerlich durch Öffnen von H_1 und H_2 evakuiert. Nun werden H_1 und H_2 endgültig abgesperrt und die Substanz auftauen gelassen. Die restliche, in der Flüssigkeit gelöste Luft wird nun durch *sehr langsames* Abdestillieren — bei gleichzeitigem Rühren — von zirka 20 ccm Substanz in die entsprechend tief gekühlte Ampulle A_3 entfernt, worauf A_3 abgeschmolzen wird. Nun werden zirka 1 bis 2 ccm des in K verbliebenen Flüssigkeitsrestes nach G destilliert und, durch Lufteinlaß bei L , das Hg in das Differentialmanometer DM gedrückt. G und K werden zwecks vollkommenen Temperaturlausgleiches

in einen großen Dewar getaucht; dann wird zirka 2 Stdn. zur Einstellung des Gleichgewichtes zugewartet, worauf die Differenz der Hg-Menisken in *DM* mit Hilfe des Kathetometers gemessen wird. Nach weiteren 2 Stdn. wird kontrolliert, ob wirklich das Gleichgewicht bei der ersten Messung schon erreicht war. Durch vorsichtiges Evakuieren der Luftschleuse *L* stellt man sodann für kurze Zeit eine Kommunikation zwischen *G* und *K* her, drückt hierauf durch Lufteinlaß in *L* das Hg wieder in das *DM* und mißt erneut. Die nun gefundene Differenz ist ein Maß für die Reinheit der Substanz, während die Ergänzung auf die zuerst gemessene Differenz ein Maß für die Gasfreiheit darstellt. Ist die Substanz unrein, so muß sie der Apparat entnommen und erneut gereinigt werden; ist die Substanz nur noch gashaltig, so wird — nachdem alles aus *G* wieder nach *K* zurückdestilliert ist — durch ein weiteres Abdestillieren in die Ampulle *A*₂ und Abschmelzen derselben der in *K* verbleibende Rest weiter entgast. Der Erfolg dieser Maßnahme wird wieder, wie bereits beschrieben, geprüft. *Differenzen in DM (Gashaltigkeit + Verunreinigung), die kleiner als 1,0 mm sind, haben wir einstweilen vernachlässigt.* Ist diese Forderung erfüllt, wird die gesamte Flüssigkeit aus *G* und *K* nach *A*₁ destilliert, mittels des Ventils *St* gegen Luftzutritt von außen geschützt und steht nun für die Dampfdruckmessung bereit.

2. Dampfdruckmessung (Abb. 2).

Über die serienmäßige Dampfdruckmessung von Mischungen wird in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet.

Bei der Dampfdruckmessung eines Reinstoffes wird der Rechen *R* mit seinem Schriff *Sch* durch *S* an die Dampfdruckapparatur angeschlossen, die Apparat evakuiert, dann die Apparat durch *SV* gegen die Pumpe abgesperrt, das *Stock*-Ventil *St* des Rechens geöffnet und zirka 3 cem Substanz in das Meßgefäß *M* destilliert. Nun wird *St*₁ abgesperrt, der Thermostat in Betrieb gesetzt und die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet, wobei diese durch Rühren der Flüssigkeit in *M* beschleunigt wird.

Um eine Verrückung des Kathetometers zu vermeiden, wird die den Dampfdruck anzeigende Differenz der Hg-Menisken im Manometer *Ma* nicht direkt gemessen, sondern nur die Höhe des Hg-Meniskus im geschlossenen Schenkel oberhalb der Nullmarke, da das jedem Druck entsprechende Absinken des Hg-Meniskus im anderen Schenkel durch Eichung festgelegt ist. Ist also *l* die gemessene Höhe, *l*₁ der durch Eichung festgelegte Betrag des Absinkens des Hg im anderen Schenkel von *Ma*, so ist die Gesamthöhe *H*

$$H = l + l_1.$$

H gibt den Dampfdruck *p*_{*t*} (*t* in °C) in mm Hg, wenn die Dichte des Hg auf 0° C reduziert wird¹³:

$$p_t = H \cdot (1 - 0,00017 \cdot t).$$

D. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

Als wesentliche Fehlerquellen betrachten wir:

1. Unser Kathetometer mußte aus nachkriegsbedingten Gründen in unserer Institutswerkstätte gebaut werden. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Einstellungen bei verschiedenen Höhen und der Horizontaleinstellung der Fernrohrachse verursacht maximale Schwankungen von ± 0,15 mm,

¹³ *J. Krönert*, Physikalische Meßmethoden, S. 9. Berlin. 1944.

das sind bei einem Dampfdruck von 50 mm \pm 0,3%. Bei Dampfdrucken über 150 mm sinkt der prozentuelle Fehler unter \pm 0,1%.

2. Unser geeichtes Thermometer ist auf 0,05° C genau ablesbar. Der hierdurch bedingte Temperaturfehler im Dampfdruck ($p = 50$ mm) beträgt bei Substanzen mit normalen Verdampfungswärmen \pm 0,2%.

3. Wir vernachlässigten bei der Prüfung auf Gasfreiheit und Reinheit eine Dampfdruckdifferenz im Differentialmanometer kleiner als 1,0 mm. Ein *Gasgehalt* einer Flüssigkeit, der ja den gemessenen *Druck erhöht*, wird sich, weil der Dampfraum über der Glasphiole G viel kleiner ist als über dem Meßgefäß M , in p_t wesentlich weniger auswirken. Auf Grund der Behandlung der Flüssigkeit in der Entgasungsapparatur müssen *Verunreinigungen vermindern*d auf den Dampfdruck wirken. Bei der Reinheitsprüfung sind die Verunreinigungen wesentlich stärker angereichert als bei der Dampfdruckmessung. Beide Fehlermöglichkeiten verringern sich also bei der Dampfdruckmessung, sie werden sich sogar teilweise kompensieren. Wir erachten daher als obere Fehlergrenze 0,6 mm, was bei $p_t = 50$ mm \pm 0,6% entspricht. Da die Temperaturabhängigkeit dieses Fehlers gering ist, sinkt der prozentuale Fehler oberhalb $p_t = 300$ mm unter \pm 0,1%.

Tabelle 2. Sättigungsdrucke von Cyclohexan zwischen 10° und 45° C (in Torr).

Versuchstemperatur (° C)	Statische Methode	Dynamische Methoden				Methode unbekannt
	Eigene Messungen	<i>S. Young</i> und <i>E. C. Fortey</i> ¹⁴	<i>L. Rotinjanz</i> und <i>N. Nagornow</i> ¹⁵	<i>E.R. Washburn</i> und <i>B. H. Handorf</i> ¹⁶	<i>G. Scatchard</i> , <i>S. E. Wood</i> und <i>J. M. Mochel</i> ¹⁷	<i>G. Déjardin</i> ¹⁸
10,0	—	47,05	—	—	—	—
12,1	—	—	54,0	—	—	—
15,0	60,6	60,5	62,4	—	—	60,1
16,1	—	—	65,7	—	—	—
18,44	—	—	—	—	—	70,71
19,78	—	—	78,4	—	—	—
20,0	76,5	76,9	—	—	—	—
23,72	—	—	—	—	—	90,96
25,0	96,5	97,2	99,7	97,3	—	96,7
25,55	—	—	—	—	—	98,84
30,0	122,0	121,35	—	—	121,35	—
35,4	—	—	154,2	—	—	—
36,81	—	—	—	—	—	161,23
39,9	181,6	—	—	—	—	—
40,0	182,4	181,65	185,9	—	184,51	183,3
42,25	—	—	—	—	—	201,33
45,34	—	—	228,4	—	—	—

¹⁴ J. chem. Soc. London **75**, 873 (1899).

¹⁵ Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 20 (1934); Land.-Börnst. Erg. I, 737 (1927).

¹⁶ J. Amer. chem. Soc. **57**, 441 (1935).

¹⁷ J. physic. Chem. **43**, 119 (1939).

¹⁸ Land.-Börnst. 1369 (1923).

Unsere Meßgenauigkeit beträgt demnach:

bei 50 mm Dampfdruck $\pm 1\%$,
 „ 150 „ „ $\pm 0,5\%$,
 „ 300 „ „ $\pm 0,3\%$.

E. Versuchsergebnisse.

Um die Leistungsfähigkeit unserer Apparatur zu veranschaulichen, sollen als Beispiele unsere Messungen der Sättigungsdrucke bei 15°, 25° und 40° C für *Cyclohexan* und für *Benzol* mitgeteilt werden.

a) *Cyclohexan* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp.: 80,4° bis 80,6° C), über Na getrocknet und hierauf zweimal fraktioniert kristallisiert (Schmp.: + 6,4° C).

1. Prüfung im DM: $\Delta p = 6,0$ mm (4,5 mm beruhend auf Gashaltigkeit, 1,5 mm beruhend auf Verunreinigung);

Tabelle 3. Sättigungsdrucke von Benzol zwischen 10° und 45° C.

Versuchstemperatur (° C)	Statische Methode	Dynamische Methoden			Differenzielle Methode	Methode unbekannt		
	Eigene Messungen	S. Young ¹⁹	E. Beckmann und O. Liesche ²⁰	G. Seatchard, S. E. Wood und J. M. Mochel ¹⁷	V. G. Jolly und H. V. A. Briscoe ²¹	E. F. Flock D. C. Ginnings W. B. Holton ²²	G. Déjardin ¹⁸	P. Bruin, W. M. Mazee und E. J. Harnsen ²³
10,0	—	45,43	—	—	—	45,45	—	—
15,0	57,4	58,6	62,3	—	—	58,6	56,7	59,47 ²⁴
17,72	—	—	—	—	—	—	67,8	—
18,0	—	—	71,0	—	—	—	—	—
20,0	73,3	74,66	—	—	—	74,53	—	—
23,6	—	—	—	—	88,5	—	—	—
24,22	—	—	—	—	—	—	91,43	—
25,0	93,5	94,4	96,2	—	94,8	93,86	95,0	95,74 ²⁴
29,2	—	—	—	—	114,5	—	—	—
30,0	117,7	118,24	118,0	118,67	—	—	—	—
37,2	—	—	—	—	161,7	—	—	—
38,54	—	—	—	—	—	—	170,59	—
40,0	182,5	181,08	184,0	182,59	181,5	181,1	181,8	183,32 ²⁴
40,8	—	—	—	—	187,4	—	—	—
41,2	—	—	—	—	—	—	190,82	—
42,0	—	—	200,0	—	—	—	—	—

¹⁹ J. chem. Soc. London 55, 486 (1889).

²⁰ Z. physik. Chem. 88, 23 (1914).

²¹ J. chem. Soc. London 130, 2159 (1926).

²² Land.-Börnst. Erg. III, 2459 (1936).

²³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) 53, 1061 (1934).

²⁴ Aus der von den Autoren angegebenen Formel berechnet.

2. Prüfung im DM: $\Delta p = 1,0$ mm (0,3 mm beruhend auf Gashaltigkeit, 0,7 mm beruhend auf Verunreinigung).

Nun wurden die Sättigungsdrucke gemessen (siehe Tabelle 2, Rubrik 2). Zur kritischen Beurteilung unserer Werte haben wir die Messungen anderer Autoren zwischen 10° und 45° C in Tabelle 2 aufgenommen (Rubriken 3, 4, 5, 6 und 7), wobei wir deren Werte für unsere Versuchstemperaturen — soweit p_s -Werte bei diesen Temperaturen nicht direkt vorliegen — unter Zugrundelegung der annähernd linearen Beziehung zwischen $\log p$ und $1/T$ interpolierten. Alle interpolierten p_s -Werte in Tabelle 2 und 3 sind *kursiv* gedruckt.

b) *Benzol* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp.: $79,8^\circ$ bis $79,9^\circ$ C), über Na getrocknet und zweimal fraktioniert kristallisiert (Schmp.: $+5,5^\circ$ C).

1. Prüfung im DM: $\Delta p = 0,1$ mm.

Die Sättigungsdrucke dieses Benzols im Vergleich mit den Literaturwerten zeigt Tabelle 3.

In beiden Fällen (vgl. Tabelle 2 und 3) liegen die von uns gemessenen Sättigungsdrucke nahe den *niedersten* Werten der Literatur. Dies spricht für die Zweckmäßigkeit bzw. Notwendigkeit der energischen Entgasung, sowie für die Brauchbarkeit der statischen Dampfdruckmessung bei kleinen Substanzmengen. —

Herrn Prof. *L. Ebert* möchten wir für wertvolle Ratschläge unseren ergebensten Dank sagen.