

EUR 301.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

VERDAMPFUNGSWÄRME VON DIPHENYL,
NAPHTHALIN UND DEN TERPHENYLLISOMEREN

von

F. W. REITER

1963



ORGEL PROGRAMM

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt ;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 40,— bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

— an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558 ;

— an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY — New York — Konto Nr. 121.86 ;

— an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. — 10 Moorgate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben : « EUR 301.d — Verdampfungswärme von Diphenyl, Naphtalin und den Terphenylisomeren ».

EUR 301.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

VERDAMPFUNGSWÄRME VON DIPHENYL,
NAPHTHALIN UND DEN TERPHENYLISOMEREN

von

F. W. REITER

1963



ORGEL PROGRAMM

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	5
1. EINLEITUNG	6
2. EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1. Prinzip der Meßmethode	6
2.2. Beschreibung der Apparatur	7
2.3. Durchführung der Messungen	9
2.4. Versuchssubstanzen	10
3. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	
3.1. Auswertung und Fehlerbetrachtung	10
3.2. Meßergebnisse	11
3.3. Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme	15
4. VERDAMPFUNGSWÄRME VON MISCHUNGEN	17
5. LITERATURVERZEICHNIS	19

VERDAMPFUNGSWÄRME VON DIPHENYL, NAPHTHALIN UND DEN TERPHENYLISOMEREN

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verdampfungswärmen von Diphenyl und Naphthalin wurden bis zum normalen Siedepunkt und die von o-, m- und p-Terphenyl bei 250°C nach einem Absolutverfahren gemessen. Die experimentellen Fehler liegen je nach Dampfdruck zwischen 1 und 2 %.

Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme kann aus einer universellen Kurve angegeben werden, wenn die Verdampfungswärme bei einer Temperatur und die kritische Temperatur des Stoffes bekannt sind. Für reduzierte Temperaturen von 0,5 bis 0,9 wird der Fehler der so angegebenen Werte auf etwa 5 % geschätzt.

SUMMARY

The heat of vaporisation of diphenyl and naphthalene was measured until the normal boiling point and that of o-, m- and p-terphenyl at 250°C by an absolut method. The experimental errors are between 1 and 2 %.

The temperature dependancy of the heat of vaporisation can be given from a general curve, if the heat of vaporisation at one temperature and the critical temperature of the substance is known. For reduced temperatures from 0,5 to 0,9 the estimated error is in the order of 5 %.

1. EINLEITUNG

Die Kenntnis der Verdampfungswärme ist notwendig, um experimentelle Daten des Wärmeüberganges mit siedenden Flüssigkeiten in einheitlicher Form darstellen zu können. Soweit uns bekannt geworden, sind direkte Messungen der Verdampfungswärmen der organischen Reaktorkühlmittel noch nicht ausgeführt worden, sondern es wurden bisher nur Werte aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung berechnet. Zu dieser Berechnung ist u. a. die Dampfdichte notwendig, von der uns gleichfalls bisher noch keine Messungen bekannt sind. Berechnungen der Dampfdichte, die aus einer realen Zustandsgleichung mit Hilfe des Theorems der übereinstimmenden Zustände erfolgen könnte, ergeben Fehler, die bei höheren Temperaturen - $\frac{T}{T_k} = 0,8$ bis $0,9$ - im allgemeinen in der Größenordnung von 20-30 % oder höher liegen. Die aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung berechnete Verdampfungswärme wäre dann mindestens mit diesem Fehler behaftet. Direktbestimmungen der Verdampfungswärme der organischen Reaktorkühlmittel sind daher dringend notwendig.

Mit der im folgenden beschriebenen Apparatur lassen sich Verdampfungswärmen bis zum normalen Siedepunkt bzw. bis 250°C bestimmen. Diese Grenzen sind einerseits durch die Verwendung einer Glasapparatur, andererseits durch die Verwendung von Glashähnen gegeben, die mit Silikonfett geschmiert sind, das oberhalb 250°C schnell polymerisiert.

Bis zum Vorliegen von Messungen bei höheren Temperaturen können Werte berechnet werden, die aus einer auf dem Theorem der übereinstimmenden Zustände basierenden Kurve erhalten werden, wie in Abschnitt 3. 3. ausgeführt wird.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Prinzip der Meßmethode.

Die in dieser Arbeit angewendete Methode ist die der isothermen und adiabatischen Verdampfung, wie sie in ähnlicher Form von Frank und Clusius [1] oder Henning [2] angewendet wurde. Zwischen einem gut wärmeisolierten Verdampfungsgefäß und zwei Kondensationsgefäßen - eins für den Vorlauf, eins für den Hauptlauf - wird eine feste Druckdifferenz eingestellt, so daß sich ein Dampfstrom bestimmter Geschwindigkeit vom Verdampfungsgefäß zu einem der Kon-

densationsgefäße - zunächst zum Vorlaufgefäß - einstellt. Im Verdampfungsgefäß wird die Temperatur durch Zuführung elektrischer Energie konstantgehalten. Nachdem sich eine gleichmäßige Verdampfung eingestellt hat, wird durch Umstellen zweier Hähne der Dampf im Hauptgefäß kondensiert. Gemessen werden nun die in einer bestimmten Zeit dem Verdampfungsgefäß zugeführte Energie und die in dieser Zeit im Hauptgefäß abgeschiedene Menge. Der Quotient aus beiden ergibt die Verdampfungswärme für eine bestimmte Verdampfungsgeschwindigkeit. Da das Verdampfungsgefäß nicht vollkommen wärmeisoliert von seiner Umgebung ist, erhält man die wirkliche Verdampfungswärme durch Ausführung verschiedener Versuche bei verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit und Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung. Die Verdampfung muß bei allen Versuchen so langsam ausgeführt werden, daß keine Blasenbildung auftritt und die Verdampfung nur von der Oberfläche aus erfolgt. Blasen würden kleine Flüssigkeitstropfen in den Dampfraum schleudern, die vom Dampfstrom mitgenommen würden und im Kondensationsgefäß abgeschieden würden, ohne daß dem Verdampfungsgefäß ein entsprechender Energiebetrag entnommen wird. Hierdurch würde also eine zu niedrige Verdampfungswärme gemessen werden.

2.2. Beschreibung der Apparatur

Der Aufbau der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Das Verdampfungsgefäß 1 hat einen inneren Durchmesser von 35 mm, eine Höhe von 130 mm und fasst ca. 120 cm³ Flüssigkeit. Es enthält einen Heizkörper 2 und ein Widerstandsthermometer 3.

Der Heizkörper besteht aus einem Kupferzylinder von 15 mm Höhe und 25 mm Durchmesser, auf den Thermokoaxheizdraht von ca. 9 Ω aufgewickelt ist, der mit dem Kupferzylinder weichverlötet ist, wodurch eine gute Wärmeübertragung an die Flüssigkeit gesichert ist. Aus dem Verdampfungsgefäß können bis zu 80 cm³ Flüssigkeit verdampft werden, ohne daß der Flüssigkeitsmeniskus unter den oberen Rand des Heizzylinders absinkt. Dies würde zu einer Übertragung der Heizenergie an den Dampf und damit zu grösseren Meßwerten führen.

Das Pt Widerstandsthermometer besteht aus 0,1 mm dickem, spektralreinem Pt-Draht, der auf einen Glaszylinder aufgewickelt ist. Dieser befindet sich innerhalb des Heizzylinders. Das Widerstandsthermometer ist entsprechend internationalen Vorschriften gealtert und am Schmelzpunkt von Eis und den Siedepunkten von Wasser und Schwefel geeicht. Die Widerstände der Heizung und des Pt-Thermometers werden mit einer Ruhstrat-Thomsonbrücke gemessen. Ein Umschalter gestattet die Messung jeweils eines der beiden Widerstände, ohne daß die Heizleistung im Verdampfungsgefäß geändert wird. Von den 8 Zulei-

tungsdrähten bestehen die des Widerstandsthermometers und die Potentialdrähte der Heizung aus 0,2 mm dickem Pt-Draht, die stromführenden Zuleitungsdrähte der Heizung zunächst im Verdampfungsgefäß aus 1 mm Pt-Draht, auf dem ersten Teil der Dampfstrecke bis zur vakuumdichten Herausführung aus 0,5 mm Pt-Draht. Die Durchführung der Zuleitungsdrähte durch den ersten Teil der Dampfstrecke bewirkt, daß durch die Zuleitungsdrähte dem Verdampfungsgefäß nur ein sehr geringer Betrag an Wärme zu- oder abgeführt wird.

Der Heizstrom wird mit einem Kompensationsschreiber geschrieben, der mit einem Normal-Milliamperemeter geeicht ist; die Heizzeit wird gleichfalls mit dem Kompensationsschreiber bestimmt, der alle 4 sec eine Marke druckt, durch Auszählen der gedruckten Marken.

Das Verdampfungsgefäß ist zunächst umgeben von einem 20 mm breiten evakuierbaren Mantel 4 und dann von einem 30 mm breiten Heizmantel 6. Der Vakuummantel wird nach oben abgeschlossen durch ein beheiztes Gefäß 5, das mittels Normalschliff in den Heizmantel eingepasst ist. Dieses Gefäß thermostatisiert den ersten Teil der Dampfstrecke, einer Rohrleitung von 8 mm innerem Durchmesser, die zu den Kondensationsgefäßen führt. Die Gefäße 5 und 6 werden in dieser Reihenfolge von einem Ultrathermostaten beheizt, sodaß in 5 eine um 2-4° höhere Temperatur herrscht als in 6 und damit in 1, wodurch eine Kondensation in diesem Teil der Dampfstrecke vermieden wird. Der Raum 4 kann bis auf 10^{-4} Torr evakuiert werden, was mit einem Ionisationsmanometer in der Vakuumleitung in der Nähe des Vakuummantels gemessen werden kann. Der Wärmeaustausch zwischen 1 und 6 durch Wärmeleitung und Konvektion ist dadurch sehr klein gemacht. Der Wärmeaustausch durch Strahlung wird verringert durch Versilberung der äußeren Oberfläche von 1.

Der Rest der Dampfstrecke bis zu den Kondensationsgefäßen wird durch elektrische Heizung auf einer Temperatur gehalten, die um ca. 10° über der im Verdampfungsgefäß liegt, was durch 4 Thermostatelemente an verschiedenen Stellen der Dampfstrecke kontrolliert wird.

Die Hähne H_1 , H_2 und H_3 werden gleichfalls vom Ultrathermostaten beheizt und befinden sich auf einer Temperatur, die um einige Grad über der in 6 oder 1 liegt. Hahn H_1 gestattet die Regelung der Dampfgeschwindigkeit in engen Grenzen, die Hähne H_2 und H_3 sind Absperrhähne für die Kondensationsgefäße 7 und 8.

In Abb. 1 ist nur je einer der Absperrhähne H_2 und H_3 , der Hähne H_4 und H_5 und der Kondensationsgefäße 7 und 8 eingezeichnet. H_3 , H_5 und 8 befinden sich hinter H_2 , H_4 und 7 in der Weise, daß die Dampfstrecke nach 7 und 8 völlig symmetrisch ist, wie aus Abb. 2

ersichtlich ist. Das Gefäß 7 dient zur Kondensation des Vorlaufs bis zur Einstellung einer stationären Verdampfung und Gefäß 8 zur Kondensation der Hauptmenge während der eigentlichen Messung. Die Kondensationsgefäße sind zur Vergrößerung der inneren Oberfläche mit Metallspänen gefüllt und befinden sich in mit Eis gefüllten Dewar-gefäßen.

Hinter den Kondensationsgefäßen - vom Verdampfungsgefäß aus gesehen - läßt sich eine feste Druckdifferenz zum Verdampfungsgefäß einstellen. Sie ergibt sich aus dem Dampfdruck in 1 und dem am Manometer 9 abgelesenen Druck und wird konstant gehalten durch ein großes Puffervolumen 10. Diese Druckdifferenz bestimmt zusammen mit der Stellung des Hahns H_1 die Geschwindigkeit des Dampfstroms und damit der Verdampfung und liegt im Versuch immer in der Größenordnung einiger Torr. Der Druck hinter den Kondensationsgefäßen läßt sich langsam auf den gewünschten Wert einregeln durch Abpumpen und Luftzulassen über geeignete Kapillaren.

2.3. Durchführung der Messungen.

Nachdem im Verdampfungsgefäß eine konstante Temperatur erreicht ist, wird der Vakuummantel evakuiert und das Leergewicht des Gefäßes 8 bestimmt. Nach Erreichen eines Vakuums von 10^{-4} Torr oder besser, kann mit dem Versuch begonnen werden. Der Hahn H_3 wird geschlossen, die Hähne H_1 , H_2 , H_4 und H_5 sind geöffnet. Nun wird der Druck in der gesamten Apparatur langsam über eine geeignete Kapillare erniedrigt. Ist der Druck in der Apparatur gleich dem Dampfdruck, der zu der in 1 eingestellten Temperatur gehört, so befindet sich auf der Dampfseite der Apparatur - also im Verdampfungsgefäß und in der Dampfstrecke bis zu den Kondensationsgefäßen - nur noch Dampf, während in den Kondensationsgefäßen und dahinter praktisch nur Luft ist. Bei weiterer Erniedrigung des Gesamtdruckes beginnt die Verdampfung in 1 und Kondensation im Vorlaufgefäß 7. Die hierdurch bedingte Temperaturerniedrigung in 1 wird durch Zuführung elektrischer Energie ausgeglichen. Es war hierbei nicht möglich, durch Zuführung einer konstanten Leistung die verbrauchte Verdampfungswärme genau zu kompensieren. Es wurde daher so verfahren, daß nach Absinken der Temperatur in 1 unter den anfänglich eingestellten Wert eine größere Leistung als notwendig zugeführt und nach Überschreiten der Temperatur über den eingestellten Wert der Heizstrom ganz abgeschaltet wurde. Die Schwankungen der Temperatur am Widerstandsthermometer waren dabei nicht größer als $\pm 0,1^\circ\text{C}$ um die eingestellte Temperatur. Besonders wurde darauf geachtet, daß Einschalt- und Abschaltzeiten der Heizung etwa gleich waren. Hierdurch ergab sich, daß die Temperatur im Verdampfungsgefäß etwa gleichlang über wie unter dem eingestellten Wert lag. Nach Erreichen von stationären Bedingungen wurde durch gleichzeitiges Schließen von H_2 und Öffnen

von H_2 der Dampf im Hauptgefäß 8 kondensiert und eine Marke auf dem Kompensationsschreiber gemacht. Nach einer Kondensationszeit von 20-100 Minuten wird H_2 geschlossen und wieder eine Marke auf dem Schreiber gemacht. Hierbei wird darauf geachtet, daß alle Bedingungen zu Anfang und Ende der Kondensation in 8 gleich sind. Abschließend wird Gefäß 8 erneut gewogen.

Für jede Temperatur wird eine Reihe von 6-10 Messungen bei verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit gemacht.

2.4. Versuchssubstanzen

Das verwendete Diphenyl und Naphthalin waren analysenreine Substanzen der Fa. Carlo Erba, o- und m-Terphenyl waren von Prodoti Gianni und p-Terphenyl von Merck. Die Gaschromatogramme der drei letzten Substanzen ergaben Reinheiten von besser als 99 %, die Verunreinigungen bestanden immer aus den anderen Terphenylisomeren.

Auf weitere Reinigungen wurde in allen Fällen verzichtet, da die Werte der Verdampfungswärmen der Verunreinigungen nur wenig von dem der Hauptsubstanzen abweichen.

3. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

3.1. Auswertung und Fehlerbetrachtung.

Die Auswertung einer Einzelmessung erfolgt aus:

$$L_g = \frac{Q_e}{G}$$

L_g ist die scheinbare Verdampfungswärme bei einer bestimmten Verdampfungsgeschwindigkeit, G die in 8 kondensierte Masse und Q_e die entsprechende in 1 hineingesteckte Energie. Letztere setzt sich zusammen aus der in der Heizung, im stromführenden Zuleitungsdraht zur Heizung und im Widerstandsthermometer entwickelten Energie.

Um den Restwärmeaustausch des Verdampfungsgefäßes mit seiner Umgebung zu eliminieren, wird aus einer Anzahl von Einzelmessungen bei gleicher Temperatur und verschiedener Verdampfungs-

geschwindigkeit auf unendlich schnelle Verdampfung extrapoliert. Die Berechnung des extrapolierten Wertes geschieht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei zwischen der Verdampfungswärme und der reziproken Leistung ein linearer Zusammenhang angenommen wird.

Abb. 3 zeigt für Diphenyl bei 249°C den Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme und reziproker Leistung.

Der wahrscheinliche Fehler der Verdampfungswärme setzt sich zusammen aus

- 1) der Änderung des Restwärmeaustausches des Verdampfungsgefäßes bei den Versuchen mit verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit und
- 2) aus den Fehlern der Bestimmung der Einzelgrößen, die zur Berechnung eines Wertes der Verdampfungswärme notwendig sind.

Ersterer erscheint unmittelbar in den Abweichungen der Meßpunkte von der ausgeglichenen Geraden und läßt sich aus der Fehlerrechnung ermitteln. Im Fall der Abb. 3 beträgt dieser Fehler 1,1 J/g. Er wird verdoppelt, da es sich um eine Extrapolation handelt.

Unter 2) fallen die Fehler in der Messung der in das Verdampfungsgefäß hineingesteckten Energie und der im Hauptgefäß δ kondensierten Masse. Diese Fehler werden mit 3 ‰ bzw. 0,5 ‰ veranschlagt. Insgesamt resultiert damit für den Fall der Abb. 3 ein Fehler von 3 J/g bzw. 1 %. Bei Messungen, die bei niedrigerem Dampfdruck ausgeführt wurden - z. B. p-Terphenyl, 252°C, 25 Torr - wird nach diesen Betrachtungen ein Fehler von etwa 2 % erhalten, da die Abweichungen der Einzelwerte von einer ausgeglichenen Kurve grösser sind.

3.2. Meßergebnisse

Die Meßergebnisse dieser Arbeit sind in den Tabellen 1-7 zusammengestellt. Spalte 1 enthält die in das Verdampfungsgefäß hineingesteckte Energie Q_e , Spalte 2 die in dieser Zeit kondensierte Menge G , Spalte 3 die reziproke Heizleistung $\frac{1}{N}$ und Spalte 4 die scheinbare Verdampfungswärme L_g bei einer bestimmten Verdampfungsgeschwindigkeit. Unter jeder Tabelle ist die extrapolierte wahre Verdampfungswärme L und der geschätzte Fehler angegeben.

Tabelle 1.: Diphenyl, 176°C, 90 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
1140	3,648	4,34	312,3
1950	6,012	2,92	324,4
5158	15,734	1,56	327,8
3627	11,182	1,47	324,2
3538	10,899	1,26	324,5
5106	15,705	1,06	329,0
5244	15,795	0,95	332,1
6168	18,617	0,89	331,2
L = 334 ± 4 J/g			

Tabelle 2.: Diphenyl, 249°C, 645 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
2210	7,436	0,778	297,1
2992	9,405	0,631	299,2
5856	19,372	0,417	302,1
3535	11,628	0,341	304,0
5104	16,781	0,336	304,2
5594	18,529	0,318	301,8
6880	22,302	0,291	308,3
6026	19,415	0,247	310,2
L = 312 ± 3 J/g			

Tabelle 3.: Naphthalin, 101°C, 20 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
1239	3,732	3,45	332
2279	6,824	2,95	334
1790	5,391	2,52	332
2963	8,642	2,51	343
2688	7,931	2,38	339
3300	9,738	1,78	339
3690	10,339	1,33	357
4780	13,415	1,21	357
$L = 375 \pm 6$ J/g			

Tabelle 4.: Naphthalin, 216°C, 680 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
6038	18,206	0,621	331,4
8196	24,527	0,469	334,0
4820	14,439	0,411	333,8
5108	15,197	0,380	336,0
5775	17,253	0,368	334,8
10170	30,513	0,243	333,2
$L = 342 \pm 3$ J/g			

Tabelle 5.: o-Terphenyl, 252°C, 90 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
1657	6,144	2,06	269,7
2478	9,042	1,43	274,1
2643	9,743	1,16	271,3
4555	16,645	0,976	273,8
3833	13,749	0,948	278,8
4025	14,803	0,901	272,8
3357	12,110	0,822	277,0
3119	11,367	0,776	274,2
L = 280 ± 3 J/g			

Tabelle 6.: m-Terphenyl, 252°C, 35 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
1953	7,277	3,01	268,4
1777	6,349	2,90	279,9
2027	7,096	2,46	285,6
2117	7,437	2,42	284,7
2430	8,591	2,24	282,9
2493	8,616	1,83	289,6
3716	12,706	1,45	292,3
3531	12,036	1,44	292,7
3999	13,719	1,32	291,4
L = 298 ± 5 J/g			

Tabelle 7.: p-Terphenyl, 252°C, 25 Torr

Q_e (J)	G (g)	1/N (W^{-1})	L_s (J/g)
1259	4,537	4,54	277,5
1429	4,990	3,84	280,4
1777	6,002	3,45	286,1
1769	6,097	3,26	290,1
2103	7,138	1,82	294,2
3908	13,225	1,52	295,2
3979	13,381	1,19	297,2
$L = 305 \pm 6$ J/g			

Die in dieser Arbeit ausgeführten Messungen an Naphthalin lassen sich vergleichen mit einer Messung von Barrow [3] bei 167,7 °C. Sein Wert von 362,3 J/g liegt 0,6 % höher als unser interpolierter Wert bei dieser Temperatur.

3.3. Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme.

In Abb. 4 ist die reduzierte Verdampfungswärme $\frac{L}{L_0}$ von Substanzen, deren Verdampfungswärme in einem größeren Temperaturbereich bekannt ist, als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. L_0 ist die Verdampfungswärme bei $\frac{T}{T_k} = \frac{2}{3}$, T_k die kritische Temperatur. Man erhält so eine universelle Kurve, die Abweichungen sind selten größer als 2 %. Dies ist, wenn man bedenkt, daß die betrachteten Substanzen doch sehr verschiedenen Stoffklassen angehören, ein bemerkenswerter Umstand, der zeigt, daß gerade bei der Verdampfungswärme das Theorem der übereinstimmenden Zustände sehr gut erfüllt ist. Von den in Abb. 4 aufgeführten Stoffen war außer bei CO_2 die Temperatur $\frac{T}{T_k} = \frac{2}{3}$ im Meßbereich enthalten, sodaß L_0 sofort bekannt war. CO_2 jedoch schmilzt erst bei etwa $\frac{T}{T_k} = 0,7$, sodaß L_0 durch Extrapolation gewonnen werden mußte. Mit Hilfe dieser generellen Kurve kann man nun, wenn für einen Stoff die Verdampfungswärme bei einer Temperatur und die kritische Temperatur bekannt ist, den gesamten Temperaturverlauf der Verdampfungswärme berechnen.

Der Fehler dieser Berechnung wird für Temperaturen zwischen $\frac{T}{T_k} = 0,5$ und $0,9$ auf 5 % geschätzt. In Tabelle 8 sind die kritischen Temperaturen und die Bezugswerte L_0 der Verdampfungswärme für Diphenyl und die Terphenyle aufgetragen. T_k ist einer eigenen Arbeit [4] entnommen, L_0 wird mit Hilfe dieser Untersuchungen aus der generellen Kurve erhalten. (z. B. für o-Terphenyl wurde bei 252°C gemessen 280 J/g. 252° entspricht $\frac{T}{T_k} = 0,613$. Aus der generellen Kurve erhält man für diese Temperatur $\frac{L}{L_0} = 1,048$. Damit ergibt sich für $L_0 = \frac{280}{1,048} = 267$ J/g)

Tabelle 8

	Diphenyl	o-Terphenyl	m-Terphenyl	p-Terphenyl
T_k (°K)	777	857	883	908
L_0 (J/g)	313	267	280	284

In Tabelle 9 sind die Verdampfungswärmen von Diphenyl und den Terphenylen angegeben.

Tabelle 9

t (°C)	Diphenyl	o-Terphenyl	m-Terphenyl	p-Terphenyl
100	356	308	326	---
150	344	302	318	---
200	329	292	309	---
250	311	280	298	305
300	288	267	285	293
350	260	250	268	278
400	221	229	248	260
450	164	202	224	238

4. VERDAMPFUNGSWÄRME VON MISCHUNGEN

Bei der Messung der Verdampfungswärme von Mischungen darf nur eine so kleine Menge verdampft werden, daß die Zusammensetzung der zurückbleibenden flüssigen Phase sich nicht ändert. Dies erfordert ein großes Verdampfungsgefäß, eine große Flüssigkeitsmenge und eine kleine Menge verdampfter Substanz, alles Bedingungen, die die Meßgenauigkeit herabsetzen oder den experimentellen Aufwand erhöhen. Da die Verdampfungswärmen der verschiedenen Terphenylisomeren ungefähr gleich groß sind und Isomerengemische sich etwa wie ideale Mischungen verhalten, wurde für die im Orgel-Reaktor vorgesehene Terphenylmischung OM₂ (o-Terphenyl 25 %, m-Terphenyl 72-73 %, p-Terphenyl 2 %, Low and High Boiler <1 %) die Verdampfungswärme berechnet:

$$L = \gamma_1 L_1 + \gamma_2 L_2 + \gamma_3 L_3 \quad (1)$$

wo γ_i der Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase und L_i die Verdampfungswärme der reinen Komponente i ist.

Für ideale Mischungen gilt

$$p_i = \delta_i p_{oi} \quad (2)$$

d. h. der Partialdruck p_i ist gleich dem Produkt aus dem Molenbruch δ_i in der Flüssigkeit und dem Sättigungsdampfdruck p_{oi} der reinen Komponente i . Für die Zusammensetzung des Dampfes wird der Ansatz für ideale Gasmischungen gemacht, da der Einfluß auf die Verdampfungswärme der Terphenylmischung gering ist.

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p}, \quad \text{wo} \quad p = \sum_j p_j \quad (3)$$

der Gesamtdampfdruck über der Mischung ist. Aus (2) und (3) folgt:

$$\gamma_i = \frac{\delta_i p_{oi}}{p} \quad (4)$$

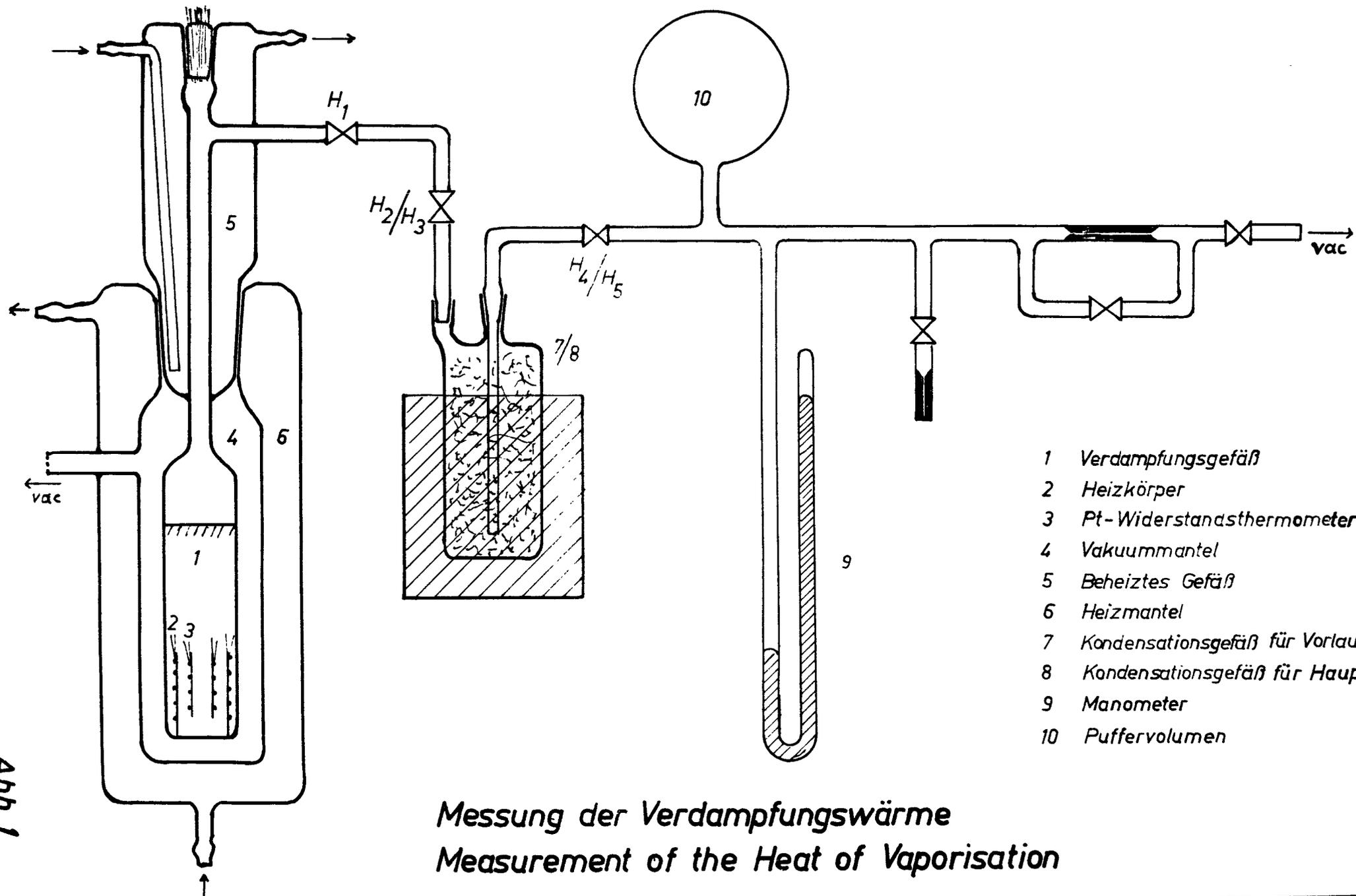
In Tabelle 10 sind die Molenbrüche γ [nach (4)] und die Verdampfungswärme L [nach (1)] aufgetragen.

Tabelle 10. Verdampfungswärme von OM₂.

t (°C)	γ _o -Terph.	γ _m -Terph.	γ _p -Terph.	L (J/g)
250	0,433	0,559	0,008	294
300	0,418	0,573	0,009	280
350	0,405	0,584	0,011	263
400	0,392	0,596	0,012	243
450	0,376	0,611	0,013	218

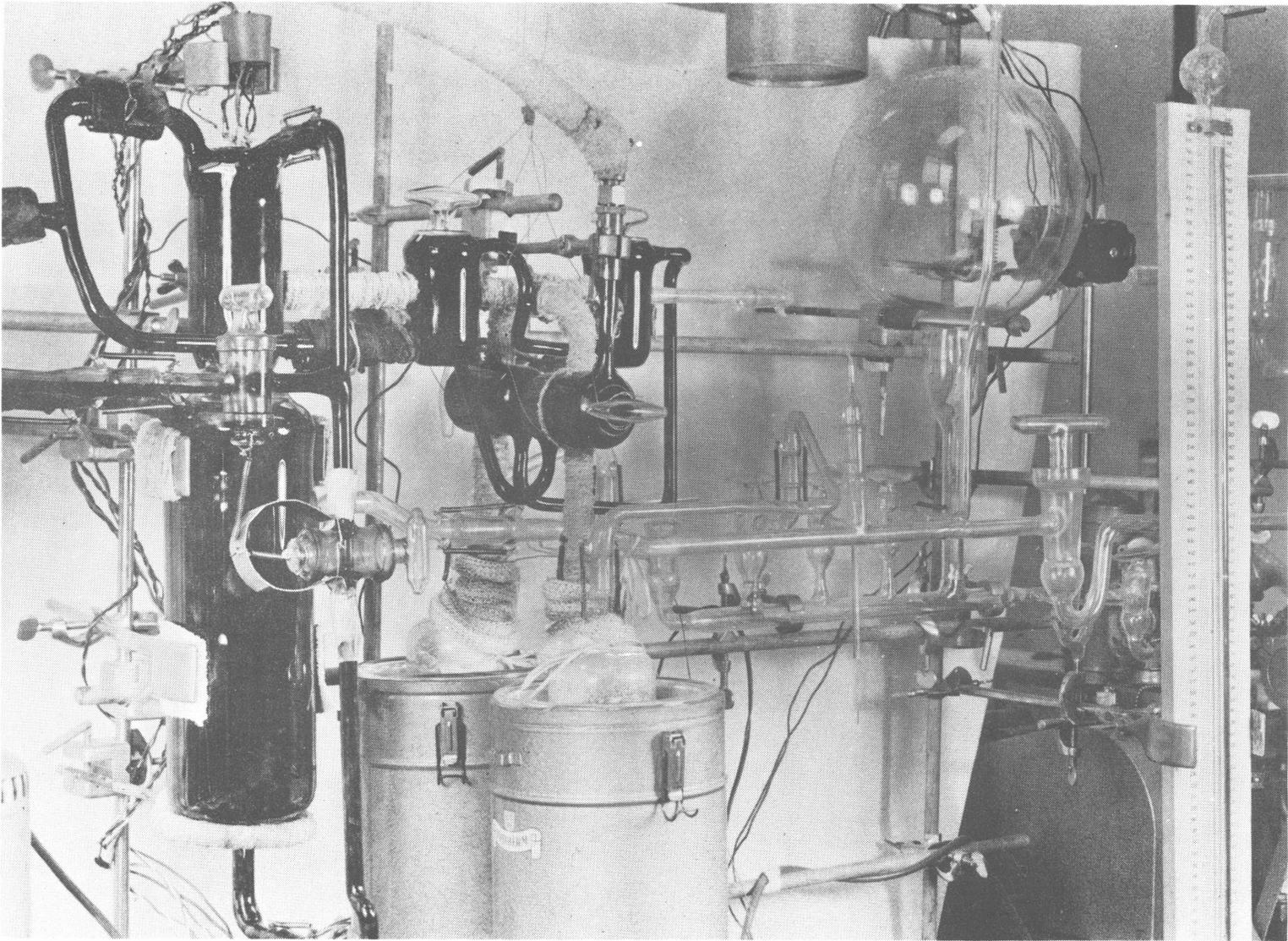
5. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

- [1] A. FRANCK und K. CLUSIUS,
Z. phys. Chem. B 42, 395, (1939).
- [2] F. HENNING, Ann. d. Phys. 21, 849 (1906).
- [3] G. M. BARROW et al., J. Ann. Chem. Soc.
73, 573 (1951).
- [4] F. W. REITER,
Kritische Daten von Diphenyl und den Terphenylen,
(noch nicht veröffentlicht).
-



- 1 Verdampfungsgefäß
- 2 Heizkörper
- 3 Pt-Widerstandsthermometer
- 4 Vakuummantel
- 5 Beheiztes Gefäß
- 6 Heizmantel
- 7 Kondensationsgefäß für Vorlauf
- 8 Kondensationsgefäß für Hauptlauf
- 9 Manometer
- 10 Puffervolumen

Messung der Verdampfungswärme
Measurement of the Heat of Vaporisation



Teilansicht der Verdampfungswärme-Apparatur
Sectional View of Apparatus for Heat of Vaporisation

Verdampfungswärme von Diphenyl
Heat of Vaporisation of Diphenyl

bei 249°C – 645 Torr
 $L = 312 \pm 3 \frac{\text{J}}{\text{g}}$

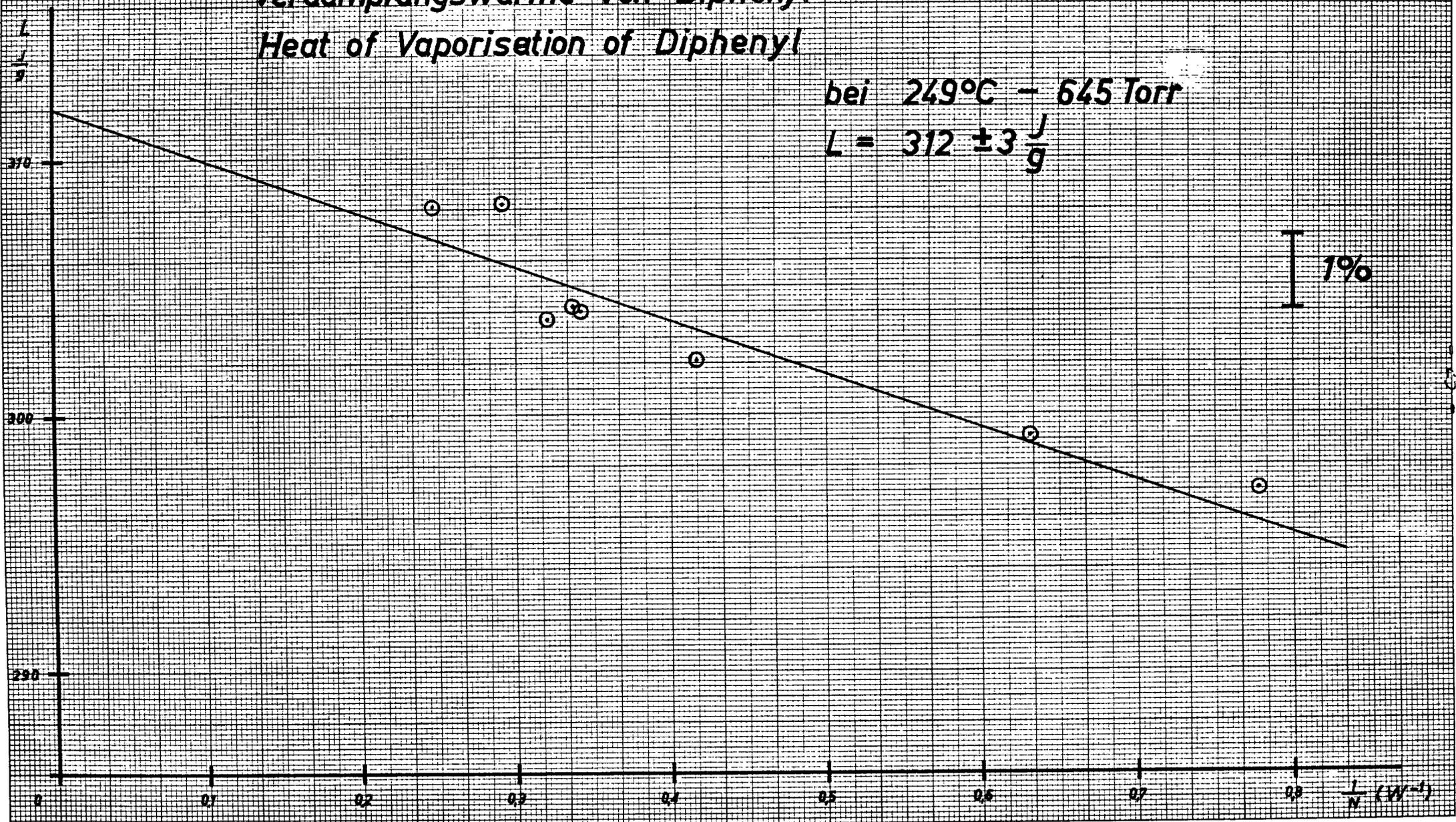


Abb. 3

Verdampfungswärme verschiedener Stoffe Heat of Vaporisation of Different Materials

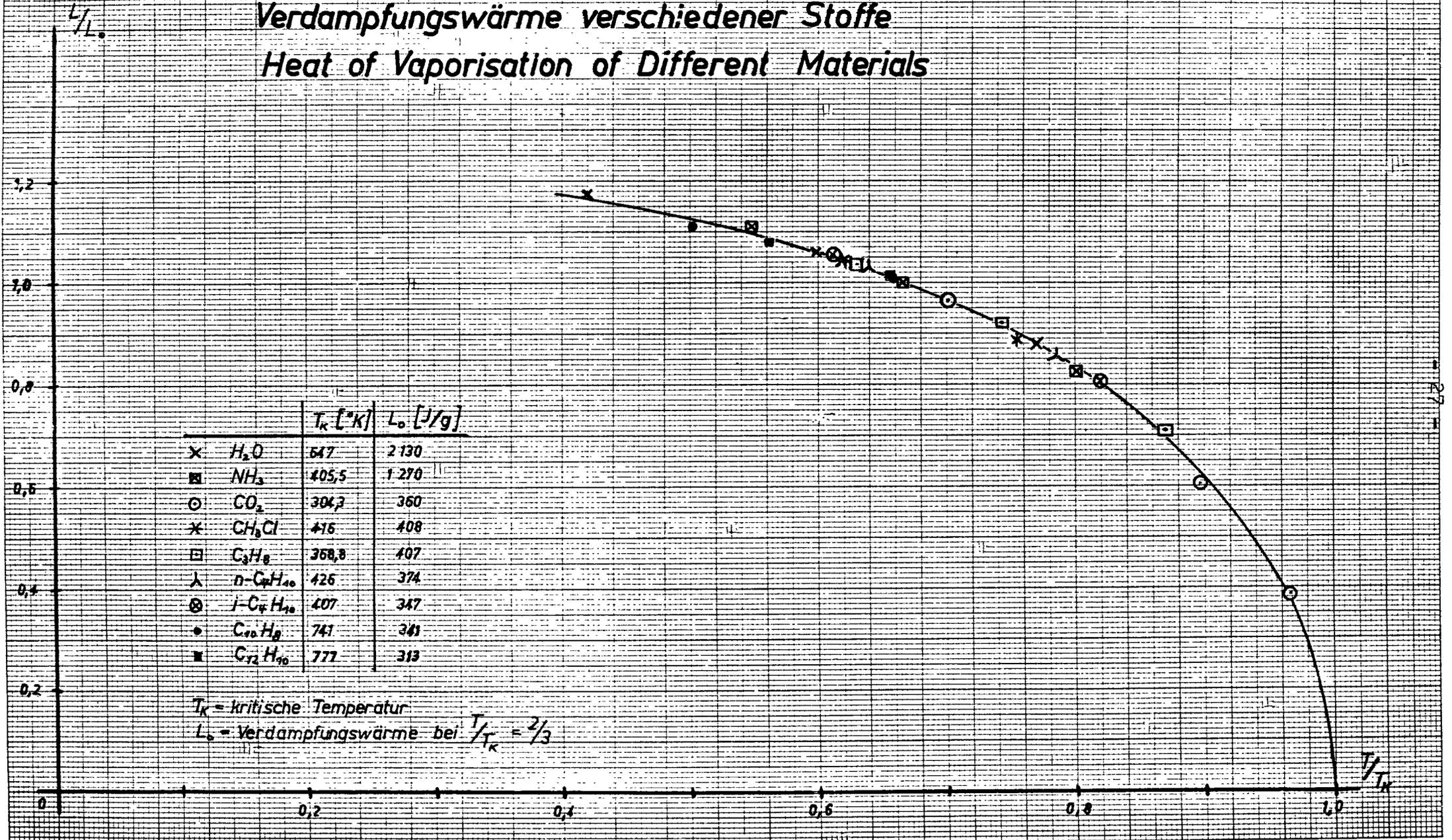


Abb. 4

