

**EUR 2170.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**MESSUNG DER DAMPFDROPPELDRUCKE VON HOCHSIEDENDEN  
UND -SCHMELZENDEN ORGANISCHEN STOFFEN  
MITTELS EINES ISOTENISKOPS**

von

H. LUHLEICH und G. HODAPP

1964



Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Chemie  
Organische Chemie

## 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 SOCIÉTÉ GÉNÉRALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558;

- die BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY — New York — Konto Nr. 22.186;

- die LLOYDS BANK (Europe) Ltd. — 10 Moorgate, London E. C. 2,

als Bezug ist anzugeben: „EUR 2170. d — MESSUNG DER DAMPFDRUCKE VON HOCHSIEDENDEN UND -SCHMELZENDEN ORGANISCHEN STOFFEN MITTELS EINES ISOTENISKOPS“

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

Gedruckt von Van Muysewinkel, S.P.R.L.,  
Brüssel, November 1964.

## EUR 2170 . d

MESSUNG DER DAMPFDRUCKE VON HOCHSIEDENDEN UND -SCHMELZENDEN ORGANISCHEN STOFFEN MITTELS EINES ISOTENISKOPS von H. LUHLEICH und G. HODAPP

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM  
Gemeinsame Kernforschungsstelle -  
Forschungsanstalt Ispra (Italien)  
Hauptabteilung Chemie - Organische Chemie  
Brüssel, November 1964 - 13 Seiten - 5 Figuren

Für die Dampfdruckmessung hochsiedender und -schmelzender organischer Substanzen nach der statischen Methode wird eine neue Form des Isoteniskops beschrieben. Als Sperrflüssigkeit dient Gallium. Mit dieser Apparatur wurden Dampfdrücke von o- und p-Terphenyl bis zu etwa 5 000 Torr gemessen.

---

## EUR 2170 . d

MEASUREMENT OF VAPOUR PRESSURES OF HIGH-BOILING AND -MELTING ORGANIC SUBSTANCES BY MEANS OF AN ISOTENISCOPE by H. LUHLEICH and G. HODAPP

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Chemical Department - Organic Chemistry  
Brussels, November 1964 - 13 pages - 5 figures

A new type of isoteniscope is described for the measurement of the vapour pressure of high-boiling and -melting substances by means of the static method. Gallium is used as sealing liquid. This apparatus was employed to measure o- and p-terphenyl vapour pressures up to about 5000 mm Hg.

---

## EUR 2170 . d

MEASUREMENT OF VAPOUR PRESSURES OF HIGH-BOILING AND -MELTING ORGANIC SUBSTANCES BY MEANS OF AN ISOTENISCOPE by H. LUHLEICH and G. HODAPP

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Chemical Department - Organic Chemistry  
Brussels, November 1964 - 13 pages - 5 figures

A new type of isoteniscope is described for the measurement of the vapour pressure of high-boiling and -melting substances by means of the static method. Gallium is used as sealing liquid. This apparatus was employed to measure o- and p-terphenyl vapour pressures up to about 5000 mm Hg.

---

## EUR 2170 . d

MEASUREMENT OF VAPOUR PRESSURES OF HIGH-BOILING AND -MELTING ORGANIC SUBSTANCES BY MEANS OF AN ISOTENISCOPE by H. LUHLEICH and G. HODAPP

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center  
Ispra Establishment (Italy)  
Chemical Department - Organic Chemistry  
Brussels, November 1964 - 13 pages - 5 figures

A new type of isoteniscope is described for the measurement of the vapour pressure of high-boiling and -melting substances by means of the static method. Gallium is used as sealing liquid. This apparatus was employed to measure o- and p-terphenyl vapour pressures up to about 5000 mm Hg.



**EUR 2170.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**MESSUNG DER DAMPFDRUCKE VON HOCHSIEDENDEN  
UND -SCHMELZENDEN ORGANISCHEN STOFFEN  
MITTELS EINES ISOTENISKOPS**

von

H. LUHLEICH und G. HODAPP

1964



Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Chemie  
Organische Chemie

Manuskript erhalten am 13. Juli 1964

MESSUNG DER DAMPFDRUCKE VON HOCHSIEDENDEN  
UND -SCHMELZENDEN ORGANISCHEN STOFFEN  
MITTELS EINES ISOTENISKOPS

H. Lühleich <sup>+)</sup>  und G. Hodapp

Für die Berechnung wirksamer Destillations-Anlagen zur Regenerierung der als Reaktorkühlmittel oder Moderatoren verwendeten Terphenylgemische benötigt man die Dampfdruckkurven der einzelnen Terphenylisomeren wie auch ihrer Gemische bis zu Temperaturen von etwa 500°C, wobei Drucke von einigen Atmosphären auftreten. Die in der Literatur bereits vorhandenen Angaben hierüber sind nicht so lückenlos und genau, wie es wünschenswert wäre <sup>1), 2)</sup>. Die Messung von Dampfdrucken im höheren Temperaturbereich wurde unseres Wissens bisher mit Apparaturen durchgeführt, bei denen der Dampfdruck vermittels der Ausdehnung eines Metallfaltenbalges gemessen wurde. Hierbei ist die Meßgenauigkeit besonders im Bereich niedriger Drucke gering und der Substanzbedarf relativ hoch.

---

+ ) Jetzt Institut für Reaktorphysik der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt, Geesthacht bei Hamburg

1) "Monsanto Terphenyls", Tech.Bull. No. O-125, Jan.1956

2) Silvey, F.C., "Vapor Pressure of Polyphenyl Coolant and Components", NAA-SR-Memo-4187

Es wurde deshalb versucht, die Dampfdrucke mittels eines Isoteniskops <sup>3)</sup>, <sup>4)</sup> zu bestimmen. Bei dieser Methode kann der Dampfdruck direkt und genau gemessen werden, und man benötigt nur geringe Substanzmengen. Die Hauptschwierigkeit lag in der Wahl der geeigneten Sperrflüssigkeit, da die flüssigen Substanzen selbst wie im Normalfall nicht mehr verwendet werden können. Vor allem hochschmelzende Stoffe wie beispielsweise das p-Terphenyl würden in die kälteren Teile der Apparatur sublimieren und Verstopfungen verursachen, wenn man sie als Sperrflüssigkeit benutzen wollte.

Im Folgenden wird ein Isoteniskop mit Gallium als Sperrflüssigkeit beschrieben. Dieses Metall ist bereits bei Zimmertemperatur flüssig <sup>5)</sup> und hat bei den in Frage kommenden Temperaturen praktisch keinen Eigendampfdruck.

Bei der Entwicklung der Apparatur wurde berücksichtigt, daß auch die Dampfdrucke von Gemischen bestimmt werden können, d.h. daß man den Dampfraum bei der Messung fast verschwinden lassen kann. Dies ist vor allem wichtig für Gemische, die geringe Mengen erheblich niedriger siedender Komponenten enthalten, wie sie in der Reaktorpraxis vorkommen.

#### Beschreibung der Apparatur

Nach der Erprobung verschiedener Formen verwendeten wir schließlich für die Dampfdruckmessungen von o- und p-Terphenyl das in Abbildung 1 dargestellte Isoteniskop aus Quarzglas. Die einfache Form wurde besonders im Hinblick auf den Überdruck von einigen Atmosphären gewählt, dem die Quarzapparatur bei höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Eine chemische Einwirkung der Terphenyle auf das als Sperrflüssigkeit dienende besonders gereinigte Gallium <sup>6)</sup> konnte nicht festgestellt werden.

---

3) Smith, A., Menzies, A. W. C., J. Am. Chem. Soc. 32, 1412 (1910)

4) Booth, H. S., Halbedel, H. S., J. Am. Chem. Soc. 68, 2652 (1946)

5) In hochreinem Zustand läßt sich das Gallium auch bei Unterkühlung leicht lange Zeit flüssig halten

6) Es wurde Gallium der Fa. Pechiney, Paris, verwendet, das einen Reinheitsgrad von 99,9% hatte. Eine Nachreinigung dieses Galliums war erforderlich, da es auf Glas- und Quarzoberflächen sofort gut haftende Spiegel bildete, wodurch eine Ablesung des Meniskus unmöglich gemacht wurde. Durch Erhitzen des Galliums im Hochvakuum konnten wir diese unangenehme Eigenschaft jedoch beseitigen.

Bei A (Abbildung 1) wurde das Isoteniskop mittels einer Überwurfmutter an eine bewegliche Kupferrohrspirale der Meßapparatur angeflanscht. Der Raum bei B nahm das Gallium vor der Messung auf. Das Widerstandsthermometer zur Messung der Substanztemperatur wurde in den Finger bei D hineingesteckt, wo sich im Innenraum die Substanz befand. Etwas Glaswolle bei C verhinderte ein Eindringen von Gallium, bzw. Substanz in den Meßteil der Apparatur. Unterhalb der gestrichelten Linie steckte das Isoteniskop während der Messungen im Ofen, wobei die Öffnung des Ofens oben mit Schlackenwolle abgedeckt war.

Die Meßapparatur (Abbildung 2) gestattete es, die Dampfdrucke eines Stoffes kontinuierlich von 0 Torr bis zu einigen Atmosphären zu bestimmen. Bis etwa 800 Torr wurde ein Präzisions-Quecksilber-Manometer <sup>7)</sup> und im Anschluß daran ein Präzisions-Bourdon-Manometer <sup>8)</sup> verwendet. Zwei Vakuum-Dosierventile <sup>9)</sup> dienten zum Gasein-, bzw. -auslaß. Der Druckteil der Apparatur war aus Metallflanschstücken und Metallhähnen <sup>9)</sup> zusammengesetzt. Für den Überdruck erwiesen sich Dichtungsringe aus Perbunan als am besten geeignet. Zur Kompensation der Dampfdrucke verwendeten wir reinstes Argon <sup>10)</sup>. Die Temperatur der Substanz wurde mit einem geeichten Widerstandsthermometer in Verbindung mit einer Meßbrücke und einem Spiegelgalvanometer gemessen.

Der Ofen (Abbildung 3) wurde aus Quarzglas konstruiert, damit die Stellung der Galliummenisken in den Schenkeln des Isoteniskops gut zu erkennen war. Zur Wärmeisolierung steckte der Quarzofen in einem doppelwandigen Glasgefäß.

#### Durchführung einer Meßreihe

Die zu messende, gut gereinigte Substanz wurde in festen Stückchen (es genügen 50 mg und weniger) in den Raum bei D (Abbildung 1) des Isoteniskops gebracht, dann festes Gallium in den Raum bei B eingefüllt, und das Isoteniskop in der in Abbildung 4 gezeigten Stellung an die Kupferrohrspirale der Meßapparatur angeflanscht. Nun erhitzen wir zunächst vorsichtig die Substanz, sodaß ihre Schmelze nach unten um den Quarzfinger herumlied und entgasten sie im Hochvakuum. Hierbei wurde darauf geachtet, daß keine Substanz in das U-Rohr destillierte, bzw. sublimierte.

---

7) Fa. Fuess, Berlin

8) Fa. Dreyer, Rosenkranz und Droop, Hannover

9) Fa. Leybold, Köln

10) Schon geringste Spuren von Luft verunreinigten das flüssige Gallium so, daß es an der Quarzwand Spiegel bildete.

Darauf wurde das Gallium geschmolzen und ebenfalls im Hochvakuum entgast. Hatte es wieder Zimmertemperatur erreicht, wurde das flüssige Metall durch vorsichtiges Drehen des Isoteniskops am Flansch unter Hochvakuum in das U-Rohr eingefüllt. Die Nullstellung wurde dann durch Striche mit Platin-Polierfarbe markiert.

Für die Dampfdruckmessungen mit dem Quecksilber-Manometer zogen wir vor Beginn einer Meßreihe bei geschlossenem Gaseinlaß-Dosierventil über die Hähne (4) und (5) (Abbildung 2) Hochvakuum auf den gesamten Meßteil der Apparatur. Dann wurden Hahn (5) und das Gasauslaß-Dosierventil geschlossen und mit dem Erhitzen der Substanz begonnen. Den im U-Rohr des Isoteniskops durch das Gallium angezeigten Dampfdruck der Substanz kompensierten wir durch Einlassen von Argon durch das Gaseinlaß-Dosierventil (Hahn (2) ist offen, Hahn (3) geschlossen). Nach Erreichen des Gleichgewichtsdampfdruckes wurde der Galliummeniskus durch mehrfaches vorsichtiges Vakuumziehen und Gaseinlassen auf die Nullmarke eingestellt, wobei wir die Substanz zur besseren Gleichgewichtseinstellung durch Klopfen am Isoteniskop bewegten. Für die Dampfdruckmessung bei einer bestimmten Temperatur wurde die Einstellung mehrfach vorgenommen.

Kurz bevor der Dampfdruck den Meßbereich des Quecksilber-Manometers überstieg, schlossen wir dieses wie folgt vom Meßteil der Apparatur ab: Die Hähne (1), (4) und (5) wurden geschlossen und die Schlauchverbindung zwischen Gasauslaß-Dosierventil und der Vakuumpumpe gelöst. Die Einregulierung des Galliums auf die Nullmarke erfolgte dann auch oberhalb des Atmosphärendruckes in derselben Art wie bereits für die Messungen mit dem Quecksilber-Manometer beschrieben. Um bei höheren Drucken Schäden an den Dosierventilen zu vermeiden, ließen wir die Druckdifferenz zwischen dem Meßraum und der Gaszu-, bzw.-ableitung nicht über 1 - 2 Atmosphären ansteigen. Zur Druckkontrolle dienten dabei die Manometer I und II. Bei Messungen unter Überdruck wurde zur Vorsicht ein feinmaschiges, praktisch aber durchsichtiges Stahldrahtnetz um den Glasofen und das Isoteniskop gelegt.

### Meßergebnisse

Die Wertetabelle enthält die korrigierten gemessenen Dampfdrucke von o- und p-Terphenyl. Abbildung 5 zeigt die Dampfdruckkurven des o- und p-Terphenyls.

Die Werte für das o-Terphenyl wurden aus zwei Meßreihen mit verschiedenen Substanzproben erhalten. Die meisten Meßpunkte wurden nach dem Aufheizen der Probe, einige aber auch bei der Abkühlung bestimmt, wobei praktisch keine Abweichungen festgestellt werden konnten.

Die Meßgenauigkeit der Temperaturablesung im Dampfraum der Substanz mit dem Widerstandsthermometer betrug  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur des Ofens konnte auf etwa  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  gehalten werden. Die Ablesung des Druckes am Quecksilber-Manometer erfolgte auf  $\pm 0,025$  Torr, die am Bourdon-Manometer auf  $\pm 0,01 \text{ Kg/cm}^2$  genau. Die Einstellung des Galliummeniskus auf die Nullmarke ließ sich auf etwa  $\pm 1$  Torr ausführen.

### Diskussion

Bei den Messungen wurden zunächst Proben verwendet, die gaschromatographisch rein waren. Trotzdem zeigten die Dampfdrucke des o-Terphenyls im unteren Druckbereich Unregelmäßigkeiten, die sich nur durch das Vorhandensein von Verunreinigungen erklären ließen. Da eine weitere Reinigung der o-Terphenylprobe mit den normalerweise üblichen Methoden wie Kristallisation, Sublimation, Zonenschmelzen usw. auf große Schwierigkeiten stieß, wurde von uns eine Apparatur zur Reinigung durch fraktionierte Kondensation entwickelt, die an anderer Stelle beschrieben ist. Mit Hilfe dieser Apparatur konnten wir das o-Terphenyl so rein erhalten, daß sich bei den Dampfdruckmessungen keine Unregelmäßigkeiten mehr zeigten.

Die Auswertung der Meßdaten bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Wertetabellen

o- Terphenyl

t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr	t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr	t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr
182,1	14,4	311,8	499,9	392,3	2215
183,1	14,4	315,0	518,3	392,8	2252
188,8	18,5	331,2	745,2	395,9	2385
217,5	43,1	332,6	756,9	406,1	2598
223,4	50,0	336,0	799,0	416,9	3327
224,4	54,4	348,8	1016	417,8	3334
225,5	55,4	350,1	1030	420,7	3459
228,1	61,7	352,6	1089	421,6	3437
253,3	122,9	355,8	1178	434,6	4114
257,8	136,8	357,7	1200	439,2	4379
283,4	263,1	358,1	1229		
290,5	300,1	368,5	1513		
307,0	450,3	386,0	1972		

p- Terphenyl

t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr	t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr	t <sub>in °C</sub>	p, korr. in Torr
228,5	20,1	373,8	728,3	451,2	2635
266,0	55,7	377,8	790,0	466,5	3371
307,0	175,2	399,2	1082	474,2	3812
337,7	360,8	418,3	1538	484,5	4379
343,3	387,6	436,2	2112	487,7	4666

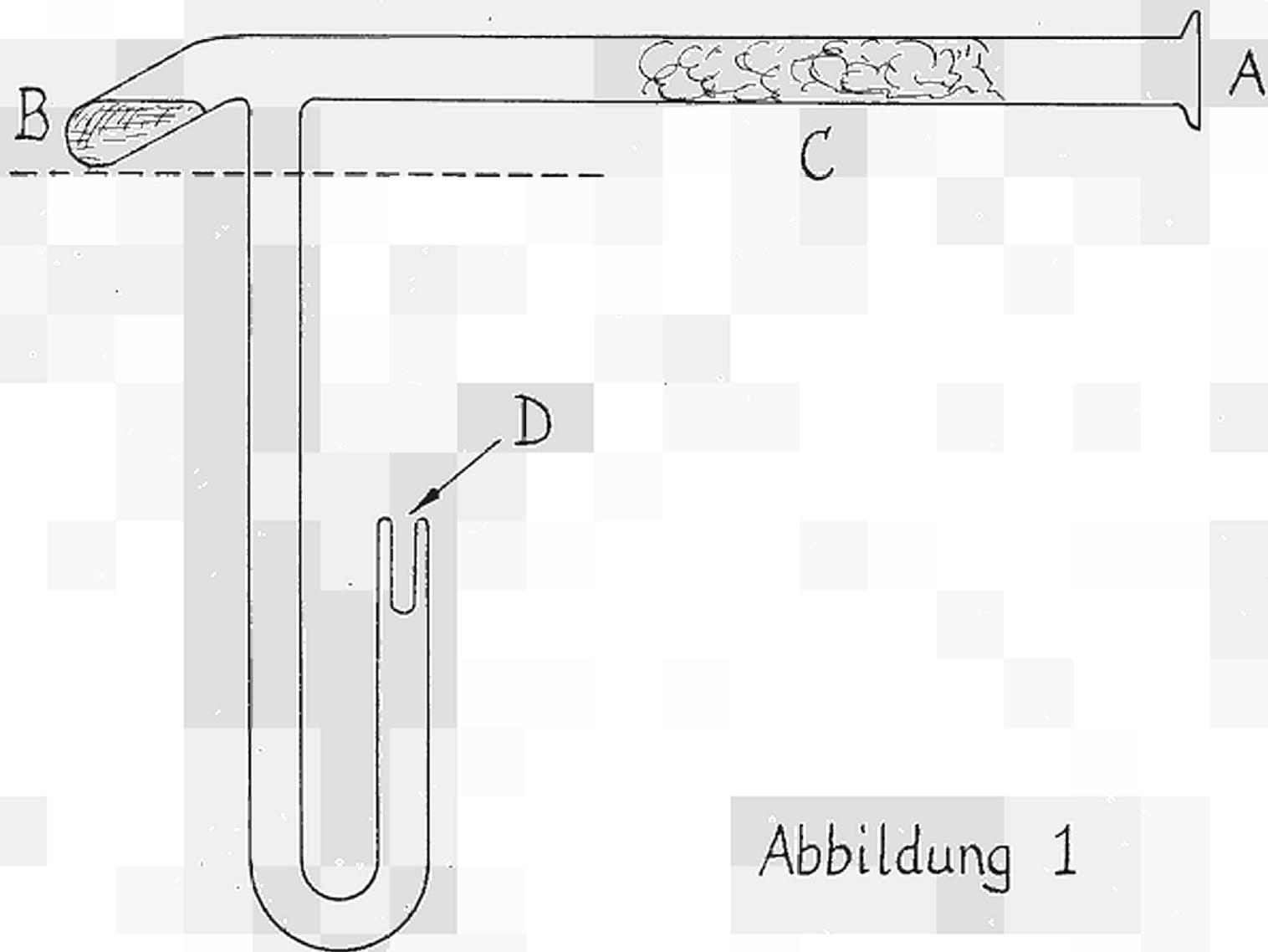


Abbildung 1

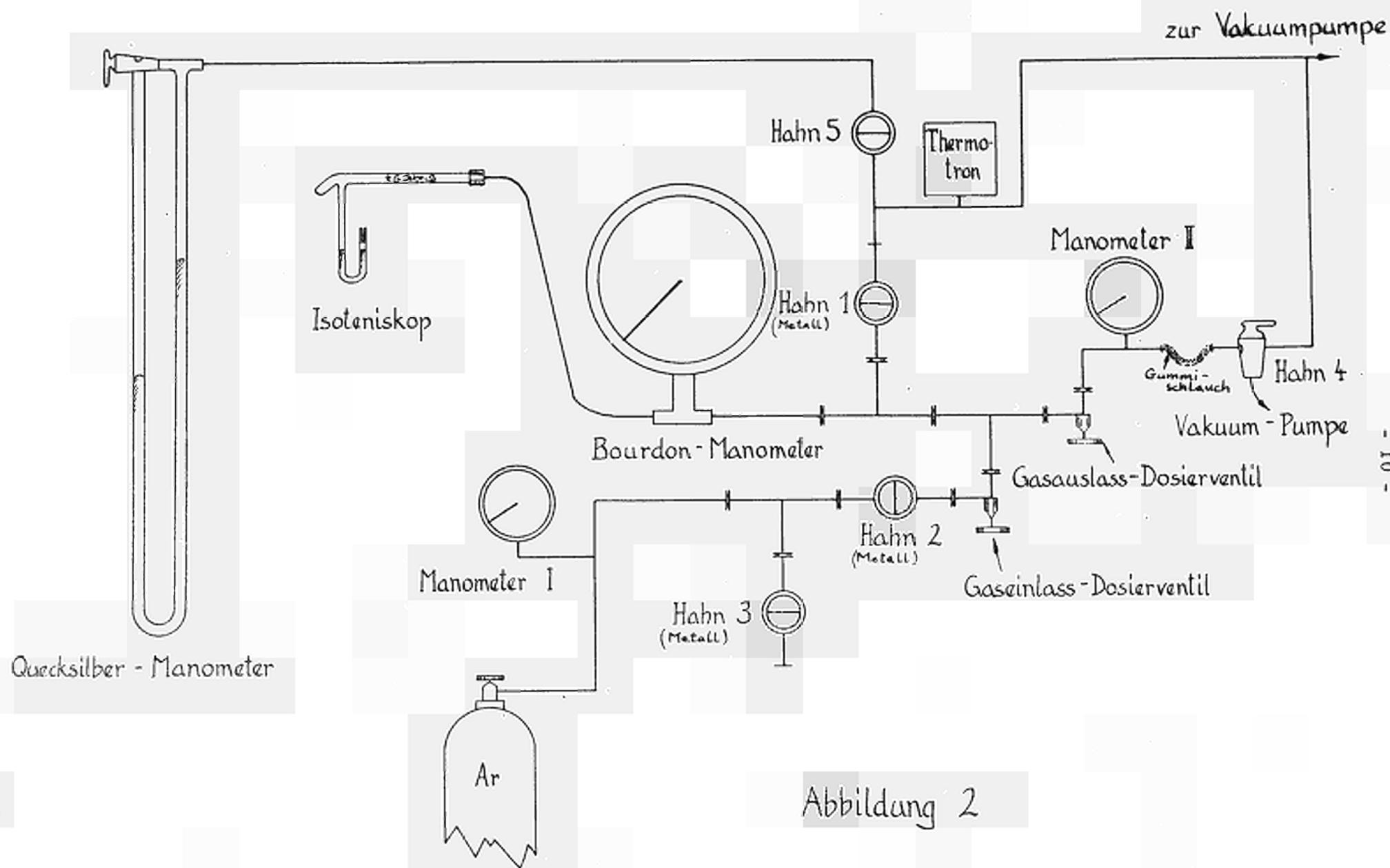


Abbildung 2

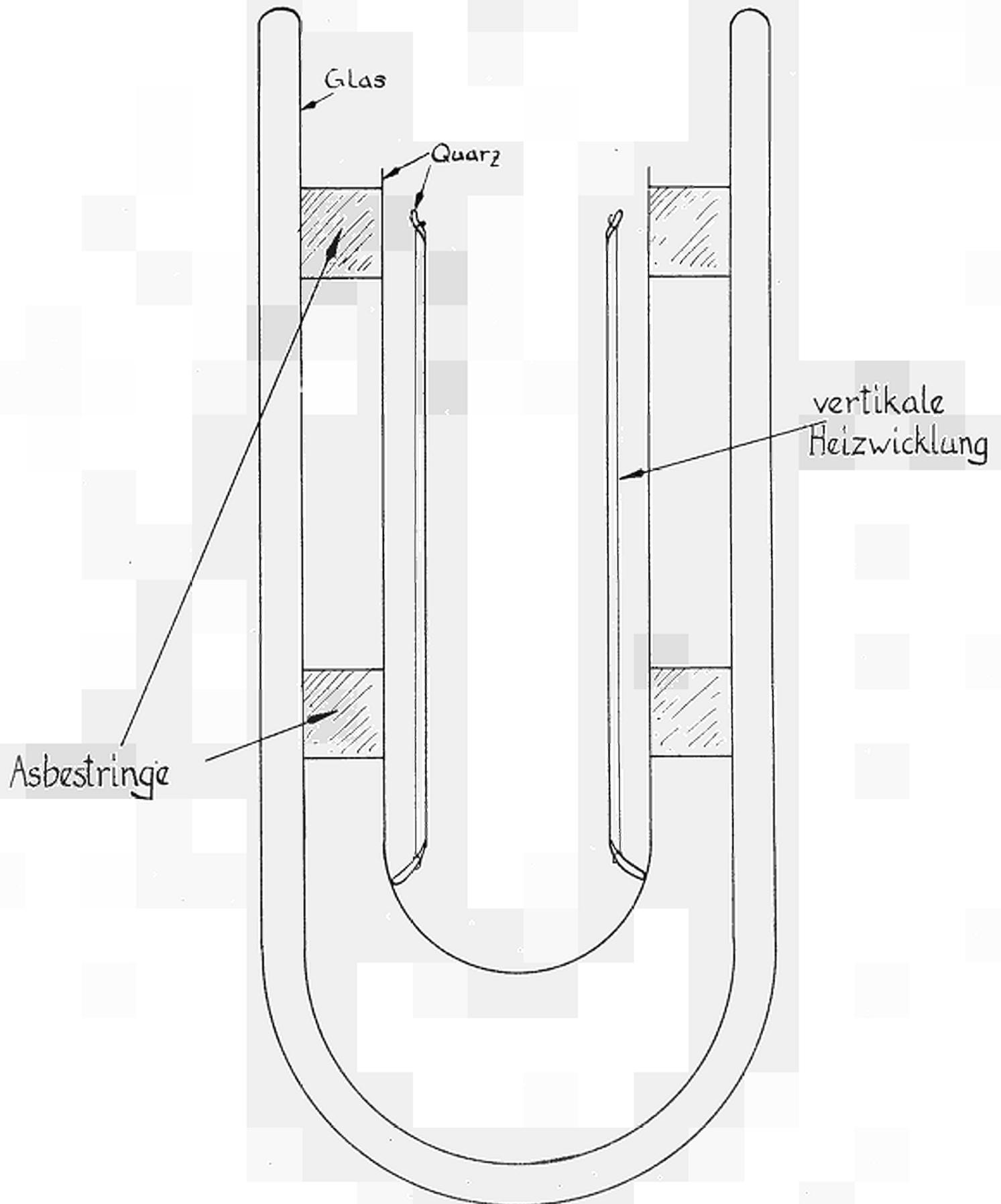


Abbildung 3

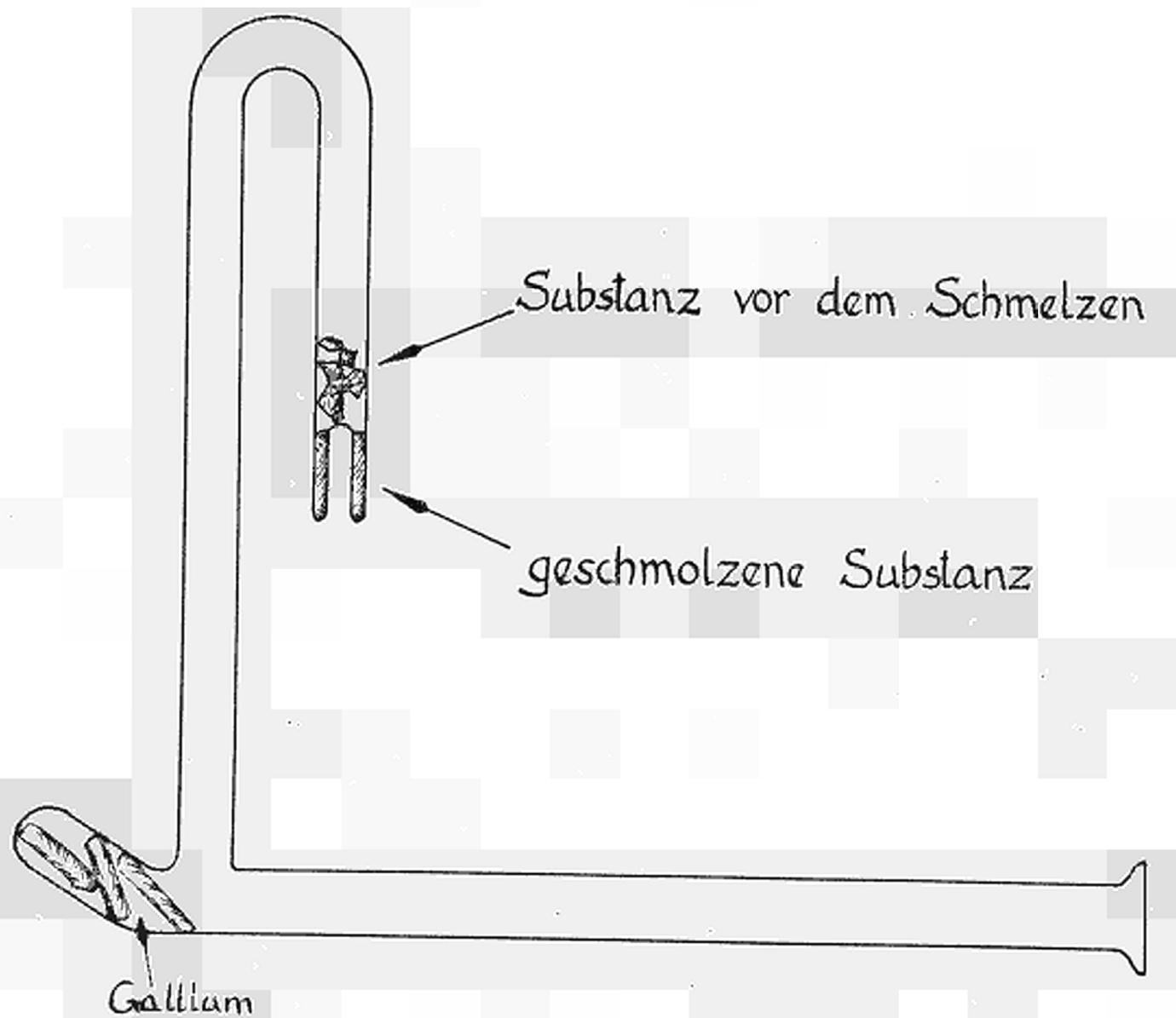
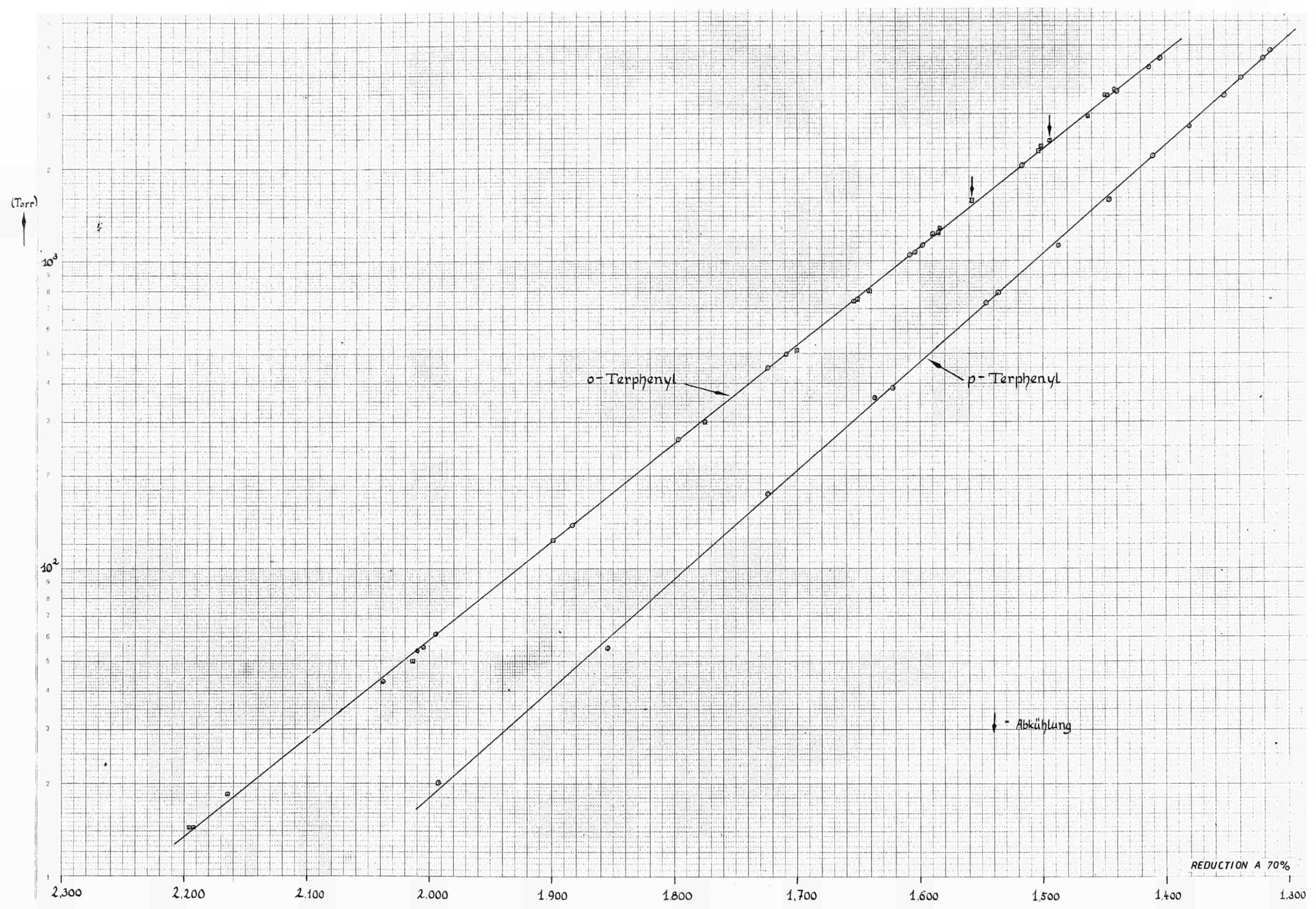
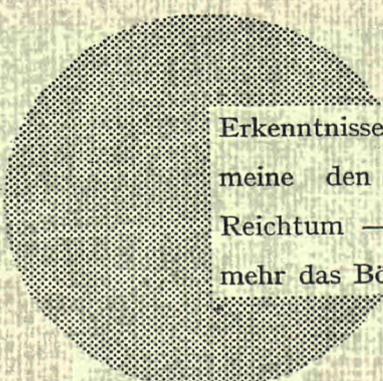


Abbildung 4







Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA02170DEC

EURATOM — C.I.D.  
51-53, rue Belliard  
Bruxelles (Belgique)