

Analyse

Mit den klassischen Gasanalysenmethoden kommt man bei der Auswertung der Feinreinigung selbstverständlich nicht zum Ziel. Auch konnte die chemische Analyse nur in untergeordnetem Maße herangezogen werden, z. B. genügt Ilosvay-Reagens für die Prüfung des Äthylens auf Acetylen-Freiheit.

Bei den Dauerversuchen konnte die Wirksamkeit des Katalysators im wesentlichen nur mit Hilfe von automatischen Gasanalysenschreibern für Spurenmessung verfolgt werden, die in der

Betriebskontrolle der BASF entwickelt wurden. Die Nachweisempfindlichkeiten dieser Geräte liegen für Sauerstoff bei 0,1 ppm, für Kohlenmonoxyd bei 0,5 ppm, für Schwefel bei 0,01 ppm und für Wasserstoff bei 100 ppm⁵⁾.

Eingegangen am 29. August 1958 [A 905]

⁵⁾ Näheres s. J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler: Messen und Regeln in der Chemischen Technik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S. 504, 546, 691.

Bestimmung von Siedetemperaturen unter vermindertem Druck

Von Prof. Dr. H. BÖHME, Dr. R.-H. BÖHM und Dr. W. SCHLEPHACK

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Eine statische Methode mit direkter Temperaturmessung zur Bestimmung von Siedepunkten unter vermindertem Druck erlaubt es, ausgehend von 0,5 ml Substanz Siedekurven für den Bereich zwischen 10 und 760 Torr aufzunehmen.

Bei präparativen oder analytischen Arbeiten ist es schwierig, den Siedepunkt einer Substanz unter verschiedenen Drucken zu ermitteln, z. B. beim Vergleich der Eigenschaften einer Verbindung mit den Angaben anderer Autoren, wenn geringe Substanzmengen vorliegen. Für Methoden, mit deren Hilfe Siedetemperaturen bei beliebigen Drucken — zumeist zwischen 20 und 760 Torr — sehr genau ermittelt werden können¹⁾, werden 30 ml und mehr Untersuchungsmaterial benötigt. Bei den Verfahren, die das Arbeiten mit geringeren Substanzmengen erlauben, wird hingegen die Phasengleichgewichtstemperatur nicht direkt bestimmt, sondern indirekt, d. h. außerhalb des im Phasengleichgewicht befindlichen Systems gemessen, wobei man durch Flüssigkeitsbäder und andere Hilfsmittel versucht, die hier kaum vermeidbaren Fehler bei der Ermittlung der Temperatur möglichst klein zu halten.

Zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch haben wir kürzlich eine Methode zur Siedepunktsbestimmung bei Atmosphärendruck vorgeschlagen²⁾, die durch geringfügige Abwandlungen auch für Messungen bei vermindertem Druck brauchbar schien.

Die Apparatur besteht aus drei konzentrisch angeordneten Glasrohren. Das unten halbrund abgeschmolzene, 50–60 cm lange Innenrohr dient in seinem oberen Teil als Luftkühler, während die untere Hälfte zur Wärmeisolierung mit dem 30 cm langen mittleren Rohr an dessen beiden Enden fest durch einige Windungen Asbestschnur verbunden ist. Das etwa 24 cm lange Außenrohr schließlich soll die heißen Flammengase des als Heizquelle verwendeten Bunsenbrenners kaminähnlich am mittleren Rohr entlang leiten, das dadurch — besonders bei höher siedenden Substanzen — auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Das Thermometer wird mit einem V2A-Draht so im Innenrohr aufgehängt, daß sein unteres Ende 4–6 cm vom Rohrboden entfernt ist. Zur Bestimmung der Siedetemperatur bringt man in das Innenrohr 0,5 ml der zu untersuchenden Substanz sowie einen Siedestein und erhitzt. Wenn die allmählich aufsteigende Rückflußgrenze die Höhe des Thermometerfadens erreicht hat, hält man diesen Zustand durch Verkleinern der Flamme aufrecht und liest die Temperatur ab. Mit einem in Fünftelgraden geteilten Anschütz-Thermometer lassen sich Siedepunkte mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ bestimmen.

Von Vorteil sind die geringen Substanzmengen, die direkte Temperaturmessung mit Quecksilber-Thermometern sowie das Entfallen einer Korrektur für den heraushängenden Faden.

Für Siedepunktsbestimmungen bei Unterdruck wurde zur Vermeidung von Siedeverzügen in den Boden des Innenrohrs ein 8–10 mm langes Stück Vacovitdraht³⁾ ein-

geschmolzen, der eine örtliche Überhitzung bewirkte. Außerdem wurden 5–6 kleine Kugeln aus V2A-Stahl in das Innenrohr gebracht⁴⁾, dessen oberes Ende mit einem Aufsatz verbunden war, der einen Schliffstopfen mit Öse zum Einhängen des Thermometer-Haltesdrahtes hatte sowie Stutzen zum Anschluß von Manometer und Pumpe. Mit

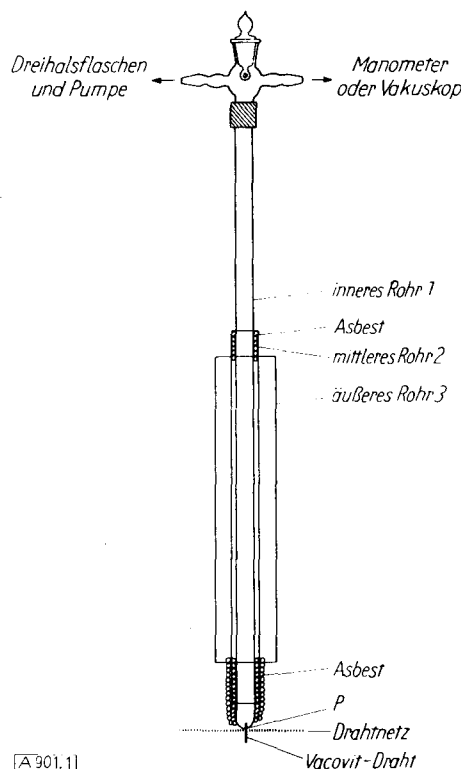


Abb. 1. Siedepunktsbestimmungsapparatur (Maßstab 1:6)

dieser Apparatur (vgl. Abb. 1) haben wir die Siedepunkte einiger Substanzen bestimmt, die zuvor durch Destillation über eine mit Braunschweiger Wendeln aus V2A-Stahl gefüllte Kolonne gereinigt worden waren. In Tabelle 1 (s. S. 700) sind die von drei verschiedenen Untersuchern gefundenen Siedepunkte von Anilin, Nitrobenzol und Pyridin für Drucke zwischen 20 und 760 Torr aufgeführt, die mit den Literaturangaben gut übereinstimmen. Die Siedekurven von vier

¹⁾ Vgl. H. Kienitz in Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, Bd. 11, 4. Aufl., Stuttgart 1953, S. 815.

²⁾ H. Böhme u. R.-H. Böhm, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291/63, 514 [1958].

³⁾ Hersteller Vacuumschmelze, Hanau-Frankfurt/M.

⁴⁾ Bei einem Teil der Versuche wurde stattdessen eine 6–7 mm dicke Glaskugel mit rauher Oberfläche verwendet; diese führte, besonders beim gleichzeitigen Klopfen an das Glasrohr, eine tanzende Bewegung auf dem Drahtende aus und hob damit Siedeverzüge auf.

	Torr	20,0	50,9	96,3	110,6	153,0	
Anilin	Kp in d.Liter. ^{5,6)}	82,8	102,8	119,1	122,5	131,6	
	Kp gef.	82,5	102,4	118,7	122,5	131,1	
		83,0	102,4	118,5	122,5	131,1	
		82,8	102,4	118,5	122,5	131,1	
Nitrobenzol			103,1				
			103,0				
			102,8				
	Torr	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0	200,0 400,0 750,0
	Kp in d.Liter. ^{5,7)}	98,6	107,9	114,6	119,8	139,9	161,2 185,8 210,4
	Kp gef.	98,6	108,2	114,8	120,0	139,7	160,9 185,5 210,5
		98,6	108,4	114,8	120,2	139,7	160,9 185,5
Pyridin		98,8	108,1	114,6	119,5	139,9	161,1 185,5
		98,9	107,9	114,8	119,8	139,6	160,9 185,3
		98,8				139,8	185,3
		98,6					185,9
	Torr	66,6	85,2	100	110,9	200,0	400,0
	Kp in d.Liter. ^{7,8)}	49,1	54,3	57,8	60,0	75,0	95,6
	Kp gef.	49,5	54,6	57,8	60,2	75,3	95,7
				58,0		75,4	95,8

Tabelle 1. Siedetemperaturen unter vermindertem Druck
(Literaturangaben und nach neuer Methode gefunden)

weiteren Substanzen im Bereich zwischen 5 Torr und Atmosphärendruck zeigt Abb. 2; die Werte anderer Autoren ordnen sich gut ein.

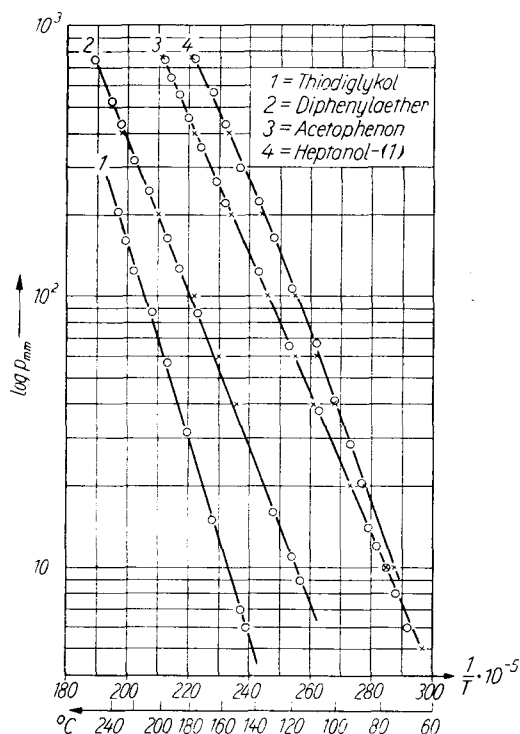


Abb. 2. Siedekurven. x = von anderen Autoren gemessen

Experimentelles

Die Apparatur besteht, wie Abb. 1 schematisch zeigt, aus drei konzentrisch angeordneten Glasrohren. Das innere Rohr aus sog. „einfachem Glas“⁹⁾ ist 50–60 cm lang, hat eine lichte Weite von

- ⁵⁾ G. W. A. Kahlbaum, Z. physik. Chem. 26, 603 [1898].
- ⁶⁾ F. J. Garrick, Trans. Faraday Soc. 23, 560 [1927].
- ⁷⁾ D. R. Stull, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 517 [1947].
- ⁸⁾ W. Hieber u. A. Woerner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 252 [1934].
- ⁹⁾ Z. B. AR-Glas der Ruhrglashütte. Bei dem zunächst verwendeten Jenaer Glas ergaben sich Schwierigkeiten beim Ablesen des Thermometers dadurch, daß bei einigen Substanzen der Rückfluß des Kondensats an der Rohrwandung unregelmäßig und tropfenförmig erfolgte, nicht wie beim einfachen Glas gleichmäßig in zusammenhängender Schicht.

10–10,5 cm und eine Wandstärke von etwa 1 mm; an seinem halbrunden Ende ist im Punkt P ein Draht aus Vaco-vit 511³⁾ von etwa 0,7 mm Durchmesser so eingeschmolzen, daß er nach innen etwa 2–3 mm und nach außen etwa 5 mm aus der Rohrwand steht. Die beim Abkneifen des Drahtes entstandenen scharfen Kanten werden unverändert gelassen und außerdem 5–6 Kugeln aus V2A-Stahl von etwa 3 mm Durchmesser in das Innenrohr gegeben. Der Boden von Rohr 1 steht auf einem Drahtnetz von 1 mm Maschenweite, das in Form eines gleichseitigen Dreiecks von 4 cm Kantenlänge über Eck auf einem Tondreieck liegend an einem Laboratoriumsstativ 5 cm über dem oberen Ende eines gut regulierbaren Bunsenbrenners angebracht ist.

Das mittlere Rohr 2 ist 30 cm lang, es hat eine lichte Weite von 18 mm und eine Wandstärke von etwa 1,5 mm. Rohr 1 wird, beginnend bei einer Höhe von 6 cm, absteigend bis auf 0,5 cm über P mit einer Lage Asbestschnur umwickelt, deren Dicke etwa 4 mm betragen und mit der inneren Weite von Rohr 2 so abgestimmt sein soll, daß sich dieses gerade stramm von oben unter Drehen darüber schieben läßt, bis das Rohrende 2 cm über P liegt. Dann wird eine zweite Lage Asbestschnur 0,5 cm oberhalb P beginnend über die erste Lage sowie über Rohr 2 wieder bis zu einer Höhe von 6 cm über P gewickelt. Am oberen Rand von Rohr 2 wird der Zwischenraum zwischen den Rohren 1 und 2 ebenfalls mit Asbestschnur 2 bis 3 cm lang ausgefüllt und an dieser Stelle das Ganze mit einer Klammer am Stativ befestigt. Das äußere Rohr ist 24 cm lang und hat einen Durchmesser von 45–50 mm. Es wird mit einer zweiten Klammer konzentrisch zu den anderen Rohren so befestigt, daß sein unteres Ende 5–6 cm über P liegt.

Das obere Ende von Rohr 1 ist schließlich mittels eines übergezogenen, 20 mm langen Schlauchstücks „Glas an Glas“ verbunden mit einem kugelförmigen Aufsatz, der Ansatzstützen für Manometer und Wasserstrahl- bzw. Ölpumpe trägt; der oben befindliche Schliffstopfen hat eine Öse, die zur Befestigung des V2A-Drahtes mit dem Thermometer dient¹⁰⁾. Die zentrische Anordnung des Thermometers wird durch an zwei Stellen übergeschobene V2A-Drahtringe gewährleistet. Die Pumpe wird über zwei dreifach tubulierte, hintereinander geschaltete Flaschen von 1000 ml Inhalt angeschlossen, die durch Lufterlaß die gleichmäßige Einstellung des gewünschten Druckes erlauben. Die erste trägt einen längeren Druckschlauch mit einem möglichst fein regulierbaren Quetschhahn, die zweite den Anschluß der Pumpe und einen gewöhnlichen Glashahn zur groben Regulierung. Zur Druckmessung dient ein unverkürztes, beiderseits offenes Quecksilbermanometer, vor dessen Spiegelskala zweckmäßigerweise außerdem ein normales Quecksilberbarometer zur Ermittlung des äußeren Luftdrucks befestigt ist; Drucke unterhalb 30 Torr sind genauer mittels eines Vakuskops nach Gaede zu messen.

Alle Teile der Apparatur, die mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung kommen, werden durch mehrmaliges Ausspülen mit Aceton und Evakuieren gereinigt. Dann gibt man mittels einer Pipette 0,5–1 ml Substanz in das Innenrohr, läßt die Stahlkugeln hineinrollen und hängt das Thermometer ein. Nach dem die Pumpe angeschlossen ist, reguliert man zweckmäßigerweise zunächst auf den gewählten niedrigsten Druck ein. Die Substanz wird mit kleinstmöglicher Flamme zum Sieden erhitzt, bis Rückflußgrenze und oberes Ende des Quecksilberfadens zusammenfallen. Ist dieser Punkt erreicht, wird die Flamme entfernt oder verkleinert, bis das Thermometer etwa 1 °C gefallen ist. Anheizen und Abkühlen werden wiederholt und erst beim dritten Aufsteigen die Rückflußgrenze in der Höhe des Fadens zum Stillstand gebracht, und die Temperatur abgelesen. Es empfiehlt sich außerdem, von Zeit zu Zeit das Thermometer um seine Längsachse durch Drehen am Schliffstopfen zu bewegen. Durch Regulieren am Quetschhahn wird anschließend ein höherer Druck eingestellt und die zugehörige Siedetemperatur ebenso ermittelt.

Eingegangen am 11. August 1958 [A 901]

- ¹⁰⁾ Wir verwendeten amtlich geeichte, in Fünftelgrade geteilte Thermometer eines Anschütz-Satzes, Länge 175 mm, Dicke 6 mm, Einschlusstyp mit prismatischer Kapillare. Bei geringeren Genauigkeitsansprüchen können auch Thermometer mit größerer Teilung verwendet werden; zu beachten ist aber, daß bei diesen nach der Eichordnung auch die zulässigen Fehler relativ größer sind.