

Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven bis zu Temperaturen von —150° C.

Von H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(*Eingelangt am 4. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.*)

1. Problemstellung.

Um den Reinheitsgrad einer tiefschmelzenden Flüssigkeit festzustellen, werden gewöhnlich der Siedepunkt, die Dichte, die Brechungszahl und die Dielektrizitätskonstante gemessen. Ein besonders wichtiges Reinheitskriterium ist aber für jede Flüssigkeit ihr Erstarrungspunkt. Kleinste Verunreinigungen oder Beimengungen verändern seine Lage sowie die Länge des konstanten Astes und den weiteren Verlauf der Abkühlungskurve. Die genaue Messung der Erstarrungskurve gibt also auch die Wirksamkeit der zur Reinigung angewandten Methode wieder. Um den Erstarrungspunkt festzulegen, bedarf es grundsätzlich der Aufnahme einer reproduzierbaren Abkühlungskurve. Hierfür ist die wichtigste Voraussetzung die Wahl der *günstigsten Abkühlungsgeschwindigkeit* der Schmelze, wobei in jedem Temperaturbereich eine *weitgehende Regulierung* derselben möglich sein muß. Nicht zu selten tritt ja der Fall ein, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist und ihr dann die Abkühlungsgeschwindigkeit angepaßt werden muß. Gelingt dies nicht, dann wird die Flüssigkeit unterkühlt und kristallisiert u. U. bei wesentlich zu tiefer Temperatur aus. Die dabei frei werdende Erstarrungswärme kann die fortschreitende Abkühlung des Systems während einer gewissen Zeitspanne kompensieren und damit einen Haltepunkt im Erstarrungsdiagramm vortäuschen, der dann fälschlich als Erstarrungspunkt festgelegt wird. Dazu kommen noch die allgemeinen Forderungen: möglichst geringer Substanzbedarf, leichte Beschaffung und Handhabung, zeitlich rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Messungen und, ohne grundsätzliche Veränderungen an der Apparatur, ein sehr großer Temperaturbereich.

Unseres Wissens ist eine diesen Bedingungen genügende Laboratoriumsapparatur, die ohne besondere Schwierigkeiten gebaut werden kann, nur für einen wesentlich kleineren Temperaturbereich ($+20^{\circ}\text{C}$ bis -60°C) bekannt¹.

Die von uns verwendete Apparatur ist durch einen dreifachen Schutz der Schmelze durch zwei Dewar- und ein evakuierbares Doppelwandgefäß charakterisiert; nur durch diese Maßnahme wird die Beherrschung der Abkühlungsgeschwindigkeit, der sehr geringe Verbrauch an flüssiger Luft und die klare Sichtbarkeit der kristallisierenden Schmelze erreicht.

2. Experimentelles.

a) Beschreibung der Apparatur (Abb. 1):

In einem versilberten Umhüllungsdewar (D) mit Sichtstreifen (Höhe 17 cm, Durchmesser 10 cm), der auf einem Holzsockel steht, befindet sich ein hochevakuierter Glasdewar (GD) (Höhe 13 cm, Durchmesser 7 cm), der durch eine Isoliermaterialhalterung und einen Korkfuß von der Innenwand des Umhüllungsdewars (D) überall gleich weit entfernt ist. In diesen Glasdewar (GD) wird ein drittes doppelwandiges Glasgefäß (G) mit Absaugansatz so befestigt, daß es vom Glasdewar (GD) gleich weit absteht. Hierfür kommen drei verschiedene Glasgefäße (G) zur Verwendung, und zwar mit einem Abstand zwischen innerer und äußerer Glaswand von 4 mm, 7 mm und 12 mm. Liegt voraussichtlich der Erstarrungspunkt im Temperaturbereich von $+20^{\circ}\text{C}$ bis -100°C , dann wird das 12 mm-, von -70°C bis -130°C das 7 mm- und von -100°C bis -150°C das 4 mm-Glasgefäß eingesetzt. Nun kann man diese Glasgefäße verschieden stark evakuieren und damit den Wärmeübergang von außen nach innen, d. h. die Abkühlungsgeschwindigkeit, regulieren. Nach bereits vorliegenden Erfahrungen tritt zwischen 10^{-3} mm und 1 mm Druck keine merkliche Veränderung des Wärmeüberganges auf, so daß entweder vom Wasserstrahlvakuum nach aufwärts oder – wenn das Wasserstrahlvakuum nicht ausreicht, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu bremsen – bei Hochvakuum gearbeitet werden muß; bis jetzt hat sich dieser letztere Fall, bei dem eine größere Menge flüssiger Luft anzuwenden ist, nicht als notwendig erwiesen. Eine mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. $0,5^{\circ}$ pro Minute kann so in jedem Temperaturbereich konstant eingestellt, aber, wenn notwendig, auch vergrößert oder verkleinert werden.

In den Glasdewar (GD) reicht bis zur halben Höhe ein Zührungsrohr für flüssige Luft. Sollte sich die Abkühlungsgeschwindigkeit während des Versuches wesentlich verringern, so kann sofort flüssige Luft nachgepumpt werden. In dem Fall zu rascher Abkühlung kann durch einen Heber (H) die flüssige Luft vorsichtig abgesaugt werden. Im allgemeinen braucht in (G) nur sehr wenig flüssige Luft vorhanden zu sein (siehe b).

In dem Glasgefäß (G) befindet sich das eigentliche Versuchsgefäß (V). In dem Teil, der innerhalb des Glasgefäßes (G) sitzt, ist das Versuchs-

¹ W. Trautvetter, Diss. Wien 1941.

gefäß (V) gleichmäßig stark verengt und steht ca. 2 mm von (G) ab. Dieser Zwischenraum wird mit einem Flüssigkeitsmantel aus Petroläther oder techn. Pentan (Isopentan) oder aus einer Mischung von zwei sehr tief erstarrenden Flüssigkeiten (Petroläther – Methylcyclohexan, bzw. Pentan – Äthylchlorid 1 : 2) gefüllt.

Das Versuchsgefäß (V) mit einem Luftmantel zu umgeben, ist unzweckmäßig, da in diesem Fall die Wärmeübertragung nicht reproduzierbar ist. Dagegen kühlt sich das in die Füllflüssigkeit eingebettete Versuchsgefäß (V) auch noch bei sehr tiefen Temperaturen (-140°C) gleichmäßig ab, da die Füllflüssigkeit bei dieser tiefen Temperatur noch dünnflüssig ist, die Wärmeleitung also sehr gut und regelmäßig bleibt. Ist die Regulierung der Abkühlungsgeschwindigkeit aus irgendeinem Grund nicht genau eingestellt, dann wirkt sich dies vorerst nur auf den Flüssigkeitsmantel und erst in zweiter Linie in verminderterem Maße auf die Versuchsfüllflüssigkeit aus. Es ist jedenfalls dabei zu beachten, daß bei zuviel Einbettflüssigkeit (Abstand zwischen verengtem Versuchsgefäß (V) und Glasgefäß (G) zu groß) die Abkühlung unregelmäßig werden würde, da dann die nicht gerührte Füllflüssigkeit in ihren verschiedenen Höhenschichten auch verschiedene Temperaturen annehmen würde. Andererseits geht bei einem zu engen Abstand die Wirkung der Einbettflüssigkeit als „Wärmeübertragungsregler“ wieder verloren.

Das Versuchsgefäß (V) selbst ist eine Glaseprouvette mit abgeflachtem Boden, in dem sich ein Glashubrührer (HR) und ein Flüssigkeitskältemeter (TH) mit gefärbtem

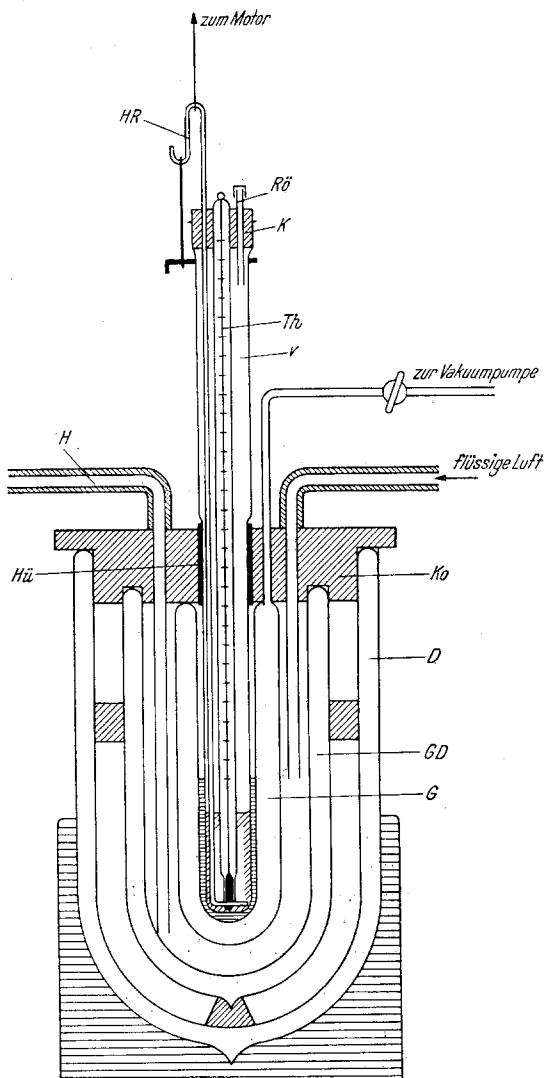


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven.

Faden (Meßbereich: entweder $+20^{\circ}\text{C}$ bis -120°C (Fa. Bender & Hobein) oder $+20^{\circ}\text{C}$ bis -210°C (Kr-Thermometer DRP.) befinden. Das Thermometer (TH) wurde in der versuchsfertigen Apparatur (Raumtemperatur: $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$) mit schmelzendem Eis (Schmp.: $0,0^{\circ}\text{C}$), doppelt destilliertem Quecksilber (Schmp.: $-38,89^{\circ}\text{C}$), fester Kohlensäure (Sbp.: $-78,5^{\circ}$) und flüssigem Sauerstoff (Sdp.: $-182,97^{\circ}\text{C}$) geeicht. Die dabei gefundenen Thermometerablesewerte wurden in einem Diagramm gegen die Fixpunkts-werte aufgetragen und so für den gesamten Temperaturbereich die Thermometereichkurve festgelegt.

Die Rührgeschwindigkeit beträgt ca. 1 Hub pro Sekunde, die verwendete Flüssigkeitsmenge, deren Erstarrungspunkt gemessen werden soll, ca. 3 ccm.

Das Versuchsgefäß (V) ist oben durch einen Kork (K) verschlossen, der noch ein schmales verstöpftes Einwurfröhrchen (Rö) enthält, wenn eine Kristallisation nur durch Impfung erreicht werden kann.

Das Zuführungsrohr für die flüssige Luft, das Anschlußrohr des Glasgefäßes (G), der Heber (H) und die Messinghülse (Hü) sind in einen Kork (Ko) genau eingepaßt und mit Siegellack fixiert. Dieser Abschlußkork (Ko) sitzt auf dem Glasgefäß (GD) und dem Umhüllungsdewar (D) auf. Auf diese Weise kann die gesamte Apparatur jederzeit in zwei Teile zerlegt werden, und zwar: einerseits in die Dewarkombination (D und GD) mit flüssiger Luft und andererseits in die eigentliche Versuchsapparatur (G und V). Diese Zerlegung der gesamten Apparatur in die beiden angeführten Teile hat den großen Vorteil, daß die Apparatur in kurzer Zeit wieder auf Zimmertemperatur gebracht und ohne wesentliche Unterbrechung ein Versuch nach dem anderen durchgeführt werden kann.

Hinter dem Umhüllungsdewar (D) befindet sich ein Spiegel, der Licht, reflektiert von einer seitlich befindlichen abgeschirmten Lampe, in das Innere der Apparatur wirft. Es läßt sich auf diese Weise der gesamte Versuchsverlauf sichtbar verfolgen, ohne Gefahr zu laufen, daß durch direkte Strahlung der Lampe eine thermische Fehlerquelle auftritt.

b) Versuchsverlauf:

Es wird, entsprechend der Kenntnis des ungefähren Erstarrungspunktes der Versuchsflüssigkeit, das jeweils geeignete Glasgefäß (G) verwendet. Nachdem ca. 2 ccm Einbettflüssigkeit mit Hilfe einer Pipette eingefüllt sind, wird das Versuchsgefäß (V) mit ca. 3 ccm der zu untersuchenden Reinflüssigkeit oder Mischung — durch die Messinghülse (Hü) zentriert gehalten — eingesetzt und der Hubrührer eingeschaltet. Nun wird vorsichtig flüssige Luft in den Glasdewar (GD) gepumpt; es genügen im Anfang wenige Kubikzentimeter, wobei der Boden des (G) nicht erreicht wird, was für die Sichtbarkeit der Erscheinung sehr vorteilhaft ist. Nach wenigen Minuten läßt sich bereits am Thermometer feststellen, wie groß die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Ihre Regulierung wird dann durch verschieden starkes Evakuieren des Glasgefäßes (G) durchgeführt. Sobald eine Temperatur von ca. 10° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes erreicht ist, wird die Zeit gestoppt und jede Minute das Thermometer abgelesen. Sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, bzw. ein Auskristallisieren stattfindet, was sich von außerhalb beobachten

läßt, wird alle 15 Sekunden der Thermometerstand abgelesen und notiert. Tritt weitere Abkühlung ein, so wird wieder nur jede Minute registriert. Bei Reinsubstanzen muß, nachdem ca. $\frac{2}{3}$ auskristallisiert sind, um den Glashubrührer vor dem Zerbrechen zu schützen, die Rührung abgestellt werden.

Ist der Versuch beendet, wird der Abschlußkork (K) mit den daran befestigten Teilen der Apparatur aus dem Dewar mit der flüssigen Luft herausgenommen. Das Versuchsgefäß (V) wird vorsichtig aufgetaut, gereinigt und getrocknet. Die im Glasdewar (GD) noch befindliche kleine Menge flüssiger Luft wird verblasen. Innerhalb 15 Minuten hat sich die gesamte Apparatur wieder auf Zimmertemperatur erwärmt und kann für einen neuen Versuch verwendet werden. Liegt der Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit oder einer Mischung nicht unter -30°C , so genügt es, die Füllflüssigkeit herauszupipettieren und durch eine neue, die sich auf Zimmertemperatur befindet, zu ersetzen.

Die Aufnahme einer Abkühlungskurve mit einem Erstarrungspunkt von -40°C dauert ca. 40 Minuten, mit einem solchen von -140°C annähernd drei Stunden.

Impfung:

Während fast alle Substanzen bei sehr rascher Abkühlung mit flüssiger Luft auskristallisieren, ist dies in vielen Fällen bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit ($0,5^{\circ}$ pro Minute) ohne außerordentlich starke Unterkühlung nicht zu erreichen; die sich langsam abkühlende Flüssigkeit muß daher mit einem Kristall geimpft werden. Hierzu wird in einer kurzen, ca. 5 ccm fassenden Eprouvette ein kleiner Tropfen Flüssigkeit, in den zwei bis drei ca. 2 cm lange Kapillarröhrchen eintauchen, sehr rasch mit flüssiger Luft zum Auskristallisieren gebracht. Ist die Temperatur im Versuchsgefäß (V) auf ca. 2° oberhalb der ungefähren Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit gesunken, wird mit einer Pinzette der kleinen Eprouvette eine Kapillare entnommen, rasch durch das geöffnete Einwurfröhrchen (Rö) in das Versuchsgefäß geworfen und dieses sofort wieder verschlossen. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Übung, die Unterkühlung auf höchstens 1° zu beschränken. Sollte die Kapillare an der Wand des Versuchsgefäßes (V) hängen bleiben, dann wird möglichst rasch auf gleiche Weise eine zweite Kapillare eingeworfen. In diesem Fall ist es aber zweckmäßig, durch Absaugen der flüssigen Luft die Abkühlungsgeschwindigkeit soweit als nur möglich zu verlangsamen, was durch verschiedene Handhabungen, die bereits beschrieben wurden, erreicht werden kann.

c) Fehlerquellen:

1. Es kann die Abkühlungsgeschwindigkeit zwar annähernd konstant gehalten und reguliert werden, eine *genaue Kontrolle* ist jedoch nicht möglich. Darauf wird bei einer weiteren Verbesserung der Apparatur das Hauptgewicht gelegt werden.

2. Flüssigkeitskältethermometer stellen sich bei tiefen Temperaturen nur äußerst langsam auf die tatsächlich vorhandene Temperatur der Versuchsfüssigkeit ein, so daß die Abkühlungsgeschwindigkeit u. U. größer als die Einstellungsgeschwindigkeit der Thermometerflüssigkeit ist und deshalb die abgelesenen Temperaturen als etwas zu hoch angesprochen werden müssen.

3. Es ist oft nur schwer zu verhindern, daß der Ring des Glashubrührers, besonders im Stadium des laufenden Auskristallisierens, an das Thermometer anstößt bzw. schleift und daher die abgelesene Temperatur durch Reibung etwas erhöht wird.

4. Die Abkühlung erfolgt immer von unten, so daß der Boden des Versuchsgefäßes (V) etwas stärker gekühlt sein wird als die Wände. Wahrscheinlich ist dieser Fehler nur klein; jedenfalls begann bei keinem Versuch das Auskristallisieren vom Boden her.

5. Es wurde die Korrektur für den herausragenden Faden des Thermometers nicht berücksichtigt. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich; denn zwischen dem Flüssigkeitsspiegel und dem anderen Ende des Thermometers herrschen ganz unübersichtliche Temperaturverhältnisse. Wenn aber bei der Thermometereichung für jeden Fixpunkt dieselben allgemeinen Versuchsbedingungen (annahernd gleichbleibende Raumtemperatur, gleichbleibende Menge der Versuchsflüssigkeit, der Eintauchtiefe des Thermometers und der Röhrgeschwindigkeit, stets gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit) eingehalten werden, so ist wohl der größte Teil dieses Fehlers bereits in den Ablesewerten enthalten und somit berücksichtigt.

6. Für die tiefen Temperaturen (-80°C bis -150°C) sind keine Festpunkte erster Ordnung zur Thermometereichung festgelegt, so daß spezifische Ungenauigkeiten des Flüssigkeitskältethermometers nicht berücksichtigt werden konnten.

d) Meßgenauigkeit:

Unter Berücksichtigung aller angeführten Fehlerquellen dürften die gefundenen Erstarrungspunkte im Bereich $+20^{\circ}\text{C}$ bis -80°C auf $\pm 0,2^{\circ}$, zwischen -80°C und -150°C auf $\pm 0,5^{\circ}$ sicher sein.

e) Durchgeführte Messungen:

Es wurden für diese Arbeit solche Flüssigkeiten ausgewählt, deren Erstarrungspunkte über den gesamten Temperaturbereich verteilt liegen, um die allgemeine Verwendbarkeit der beschriebenen Apparatur aufzuzeigen.

Bei den einzelnen Bestimmungen wurde so vorgegangen, daß bei einem ersten Versuch eine Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. 1° pro Minute eingestellt wurde, um die ungefähre Lage des Erstarrungspunktes und sonstiger beobachtbarer beim zweiten Versuch zu berücksichtigender Erscheinungen (z. B. starke Erhöhung der Zähigkeit, glasartiges Erstarren, plötzliches Auskristallisieren, Kristallisationsart usw.) festzustellen. Damit ist aber nun jener Bereich von etwa 10° festgelegt, währenddessen beim zweiten Versuch genauestens alle oben beschriebenen Verhaltungsmaßregeln eingehalten werden. Die Ergebnisse für die folgenden reinen Flüssigkeiten sind (Abb. 2):

1. *para-Xylol*: Das Präparat „Merck puriss.“ wurde über met. Natrium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: $138,0^{\circ}$ – $138,2^{\circ}$ /korr.; d_{20}^{20} : 0,8608; n_D^{20} : 1,49575; ϵ^{20} : 2,24 ($\lambda = 300 \text{ m}$). Schmp.: $+13,2^{\circ}$.

2. *1,2-Dichloräthan*: Das Präparat „Merck p. A.“ wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 83,9%/korr.; d_{20}^{20} : 1,2506; n_D^{20} : 1,44433; ϵ^{20} : 10,55 ($\lambda = 300 \text{ m}$); Schmp.: $-35,9^{\circ}$.

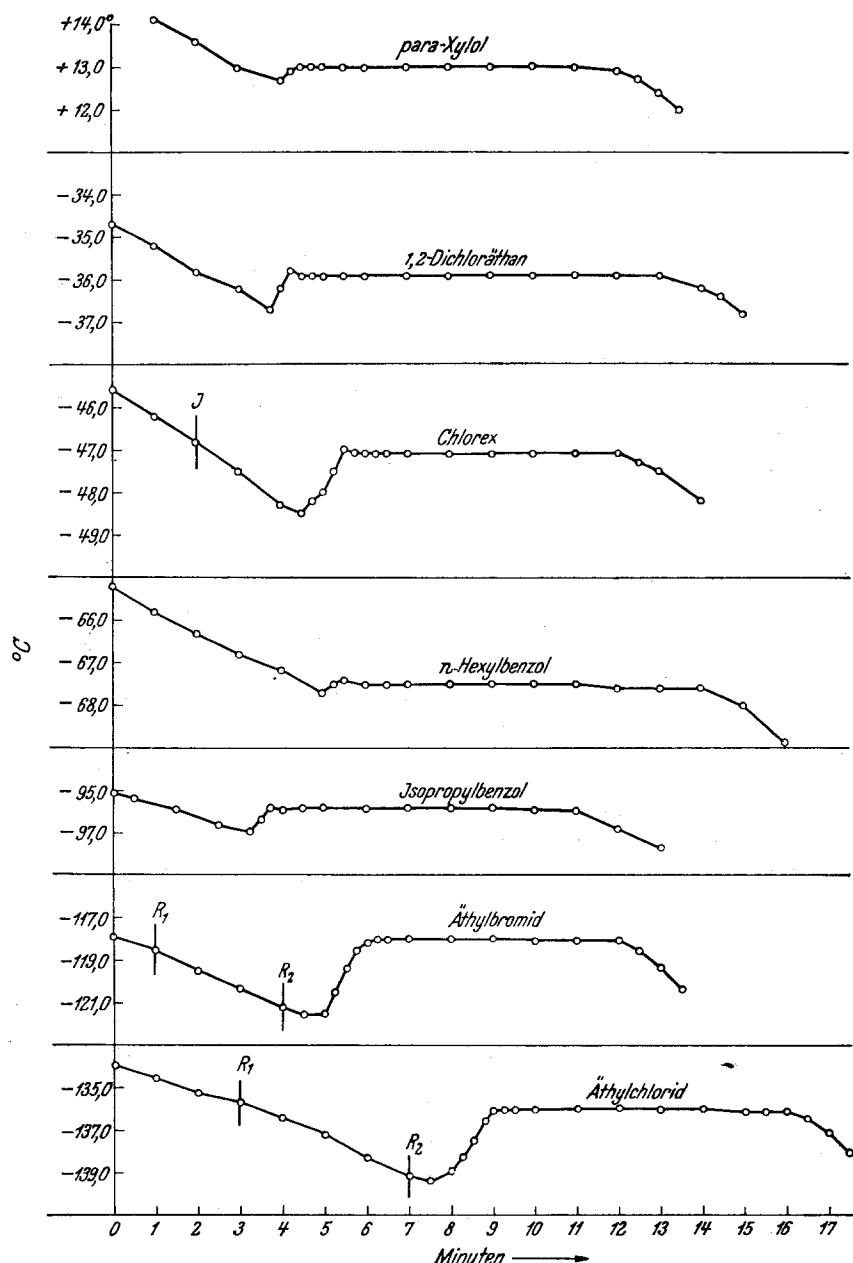


Abb. 2. Abkühlungskurven verschiedener reiner organischer Flüssigkeiten, deren Erstarrungspunkte über den Temperaturbereich $+20^\circ\text{C}$ bis -150°C verteilt liegen.

3. *Chlorex* (β, β' -Dichloräthyläther): Das Rohprodukt der „I. G. Farben“ wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt; die Fraktion (Sdp.: 178,6°) einer Vakuumdestillation im Stickstoffstrom unterworfen. Hauptfraktion: Sdp.: 69,0° bei 12 mm; d_{20}^{20} : 1,2193; n_D^{20} : 1,45744; ϵ^{20} : 20,57 ($\lambda = 300$ m); Schmp.: -47,1°. Chlorex konnte nur nach Impfung (siehe Abb. 2; I ... Einwurf der Impfkristalle) zur Kristallisation gebracht werden; ohne Impfung erstarrt Chlorex zu einer glasartigen Masse.

4. *n-Hexylbenzol*: Diese Substanz wurde selbst hergestellt². Das Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 95,5° - 96,1° bei 11 mm; d_{20}^{20} : 0,8545; n_D^{20} : 1,48444; ϵ^{20} : 2,30 ($\lambda = 300$ m); Schmp.: -67,5°.

5. *Isopropylbenzol*: Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls selbst hergestellt³. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 152,9° / korrig.; d_{20}^{20} : 0,8620; n_D^{20} : 1,49137; ϵ^{20} : 2,40 ($\lambda = 300$ m); Schmp.: -95,8°.

6. *Äthylbromid*: Das Präparat „Merck puriss.“ wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 38,3° / korrig.; d_{20}^{20} : 1,4510; n_D^{20} : 1,42357; ϵ^{20} : 9,50 ($\lambda = 300$ m); Schmp.: -118,0°.

7. *Äthylchlorid*: Das Präparat der Heilmittelwerke Wien „DAB. 6, für Narkose geeignet“ wurde ohne Reinigung und Messung der anderen physikalischen Konstanten verwendet: Schmp.: -136,0°.

Bei den Abkühlungskurven des Äthylbromids und Äthylchlorids ist es, bedingt durch die tiefe Lage der Erstarrungspunkte der beiden Substanzen, äußerst schwierig, sobald Kristallisation eintritt, einerseits die Abkühlungsgeschwindigkeit genügend zu bremsen und andererseits die gesamte Apparatur auf der betreffenden Erstarrungstemperatur zu halten, so daß diese bis zum völligen Auskristallisieren der gesamten Menge der Versuchsflüssigkeiten erhalten bleibt. Impfen ist ebenfalls ohne besondere Maßnahmen wegen der tiefen Erstarrungspunkte nicht möglich. Deshalb wurde folgendermaßen vorgegangen: Aus dem 1. Versuch war die ungefähre Lage der Erstarrungspunkte bekannt; beim 2. Versuch wurde die Rührung ca. 1° oberhalb des Erstarrungspunktes abgestellt (R_1 ; siehe Abb. 2) und auf ca. 3° unterkühlt. Bei plötzlicher Einschaltung der Rührung (R_2 ; siehe Abb. 2) beginnt starke Kristallisation. Man erhält so genau reproduzierbare Abkühlungskurven mit ausgeprägten Haltepunkten.

Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß die beschriebene Versuchsanordnung wegen der guten Sichtbarkeit der Füllung sich sehr gut zur Aufnahme von Entmischungskurven beschränkt mischbarer Flüssigkeiten eignet. Über solche Beobachtungen wird später berichtet werden.

Dem Vorstand des I. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. L. Ebert, habe ich für die Anregung und sein besonderes Interesse an meiner Arbeit zu danken. Herr R. Reiberger führte die phys.-chem. Messungen durch. Auch ihm gilt mein Dank.

² Weygand: „Org. chem. Experimenterkunst“ (1938) S. 478.

³ H. Meyer und K. Bernhauer, Mh. Chem. 53/54, 721 (1929).