

GEFTA-Fortbildungskurs „Praxis der Untersuchung von Phasenübergängen“
Ansbach, 30./31.10.2001

Siedepunktsbestimmung mittels DSC/PDSC

Dr. Steffen Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung



Vergleich - Untersuchung von Schmelz- und Verdampfungsprozessen

Schmelzen

$$\Delta m = 0$$

$$\text{Peakintegral} = \Delta_f H$$

geringe Druckabhängigkeit

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$$

Beispiel: Wasser

$$\Delta V = 0.089 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$p = 100 \text{ bar}, T_f = -0.734^\circ\text{C}$$

Verdampfen

$$\Delta m = m_0$$

$$\text{Peakintegral} \neq \Delta_v H$$

starke Druckabhängigkeit

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta V \text{ ca. } 1220 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$p = 1.026 \text{ bar}, T_b = 100.73$$

$$p = 86 \text{ bar}, T_b = 300^\circ\text{C}$$

Untersuchung von Verdampfungsprozessen mittels PDSC

Ziel:

Beurteilung und Auslegung von Destillationsprozessen
Datenblätter

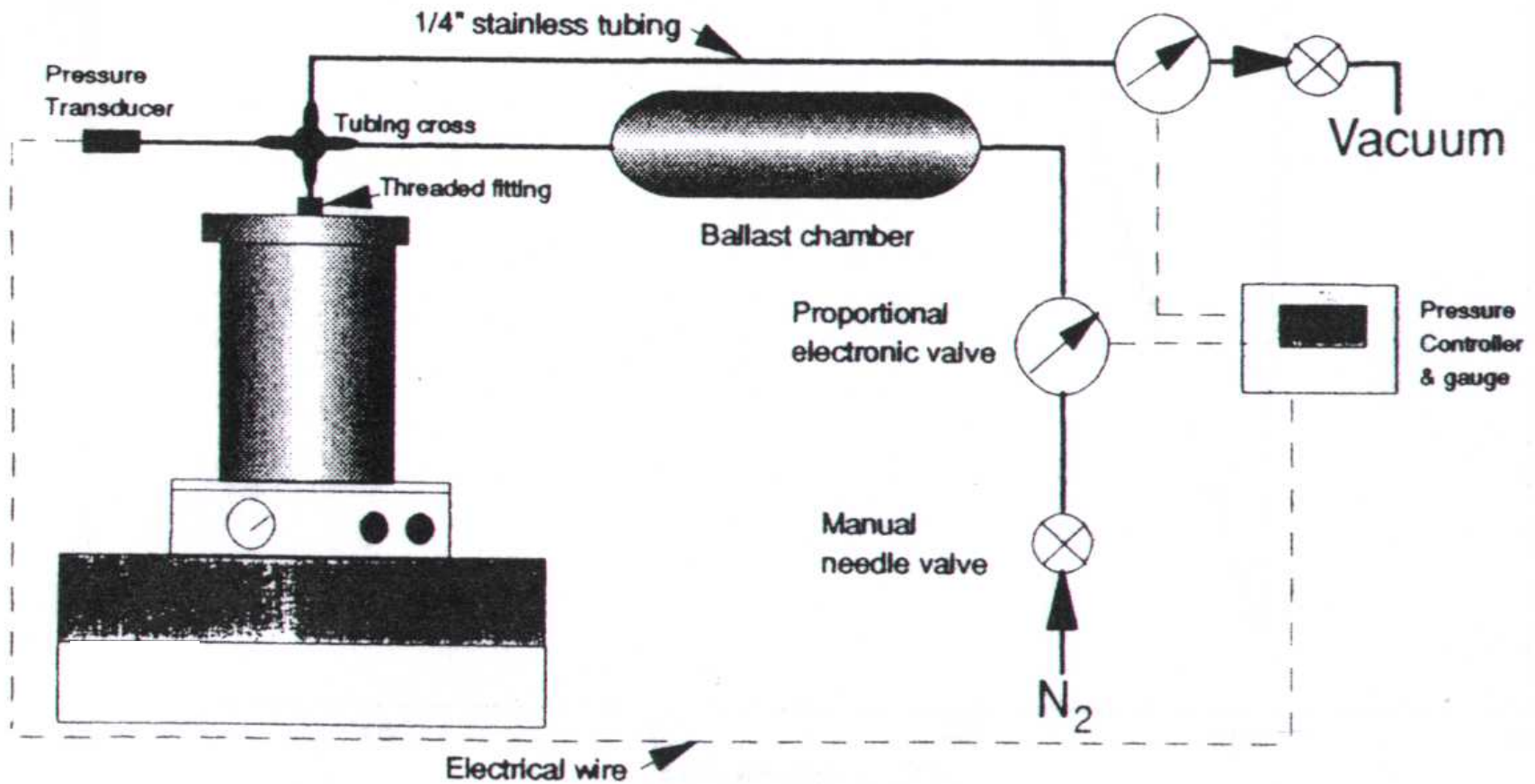
Dampfdruckbereich:

1 mbar bis 50 bar

Meßprinzip:

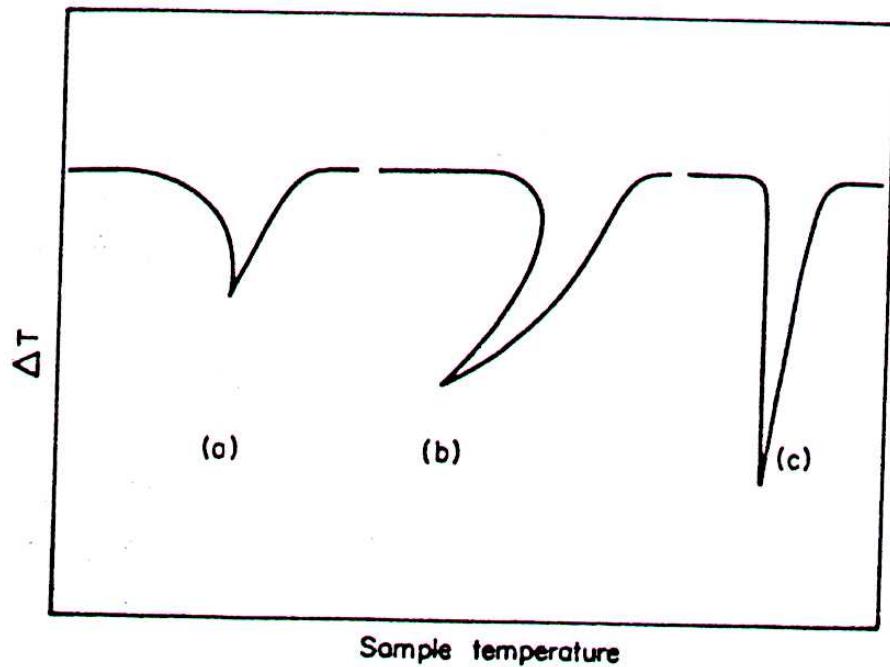
Bestimmung der Siedetemperatur bei vorgegebenem Druck

PDSC - Meßaufbau

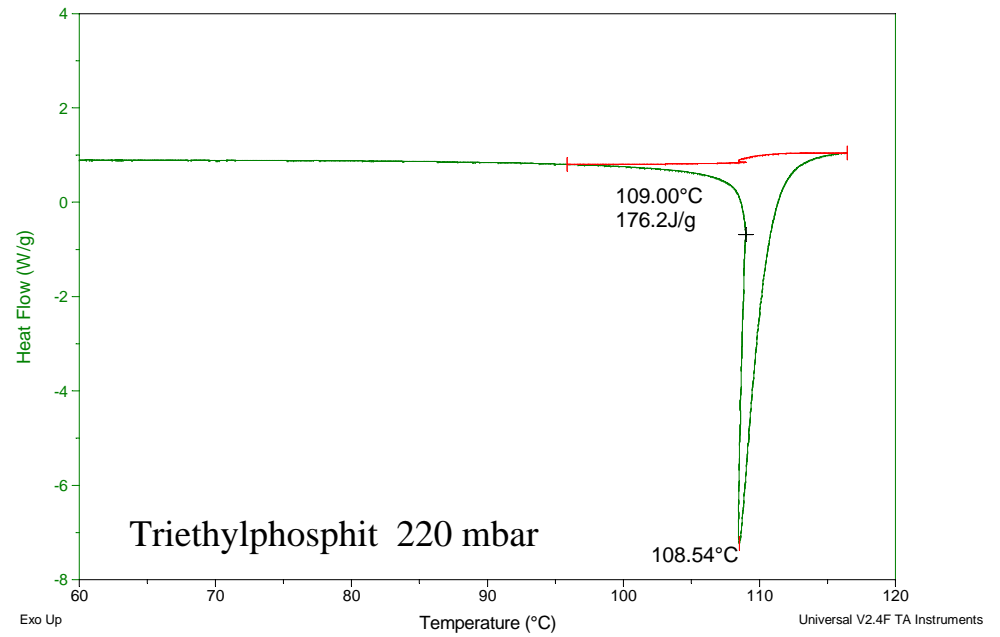


Quelle: Casserino, M.; Blevins, D.R.; Sanders, R.N.: *Thermochim. Acta* 284 (1996) 145-152

Einfluß des Probenmasse



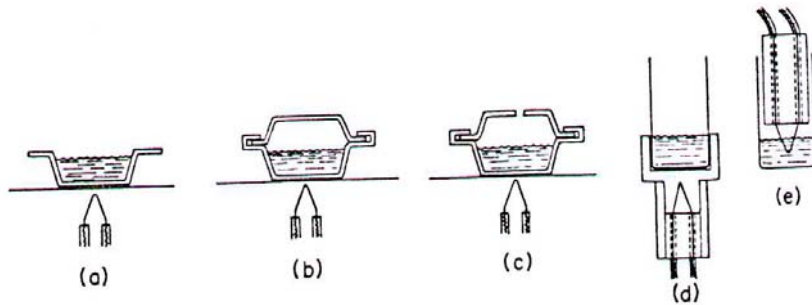
- a) zu geringe Probenmasse
- b) zu hohe Probenmasse
- c) „isothermes“ Sieden



Quelle: Seyler, R.J.: *Thermochim. Acta* 17 (1976) 129-136

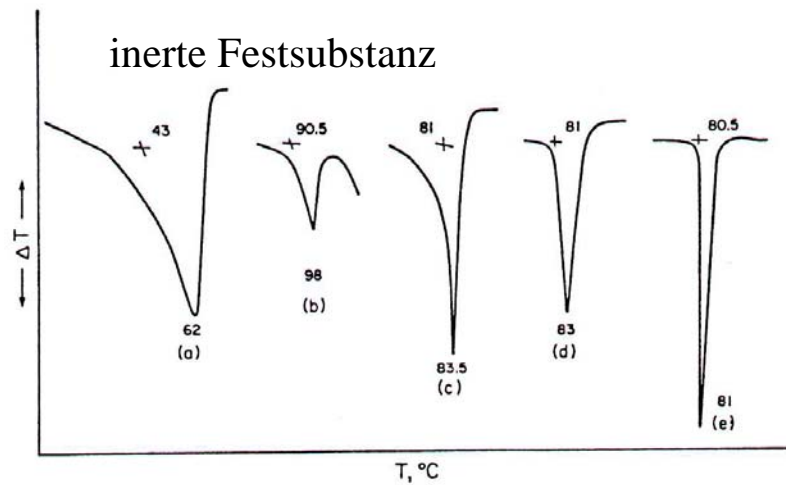
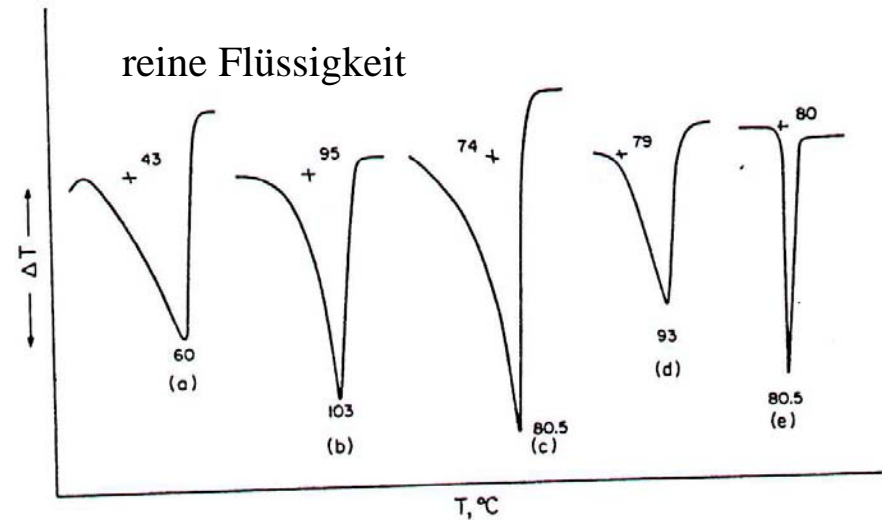
- Meßdaten Merck KGaA

Einfluß des Probepfännchenstyps



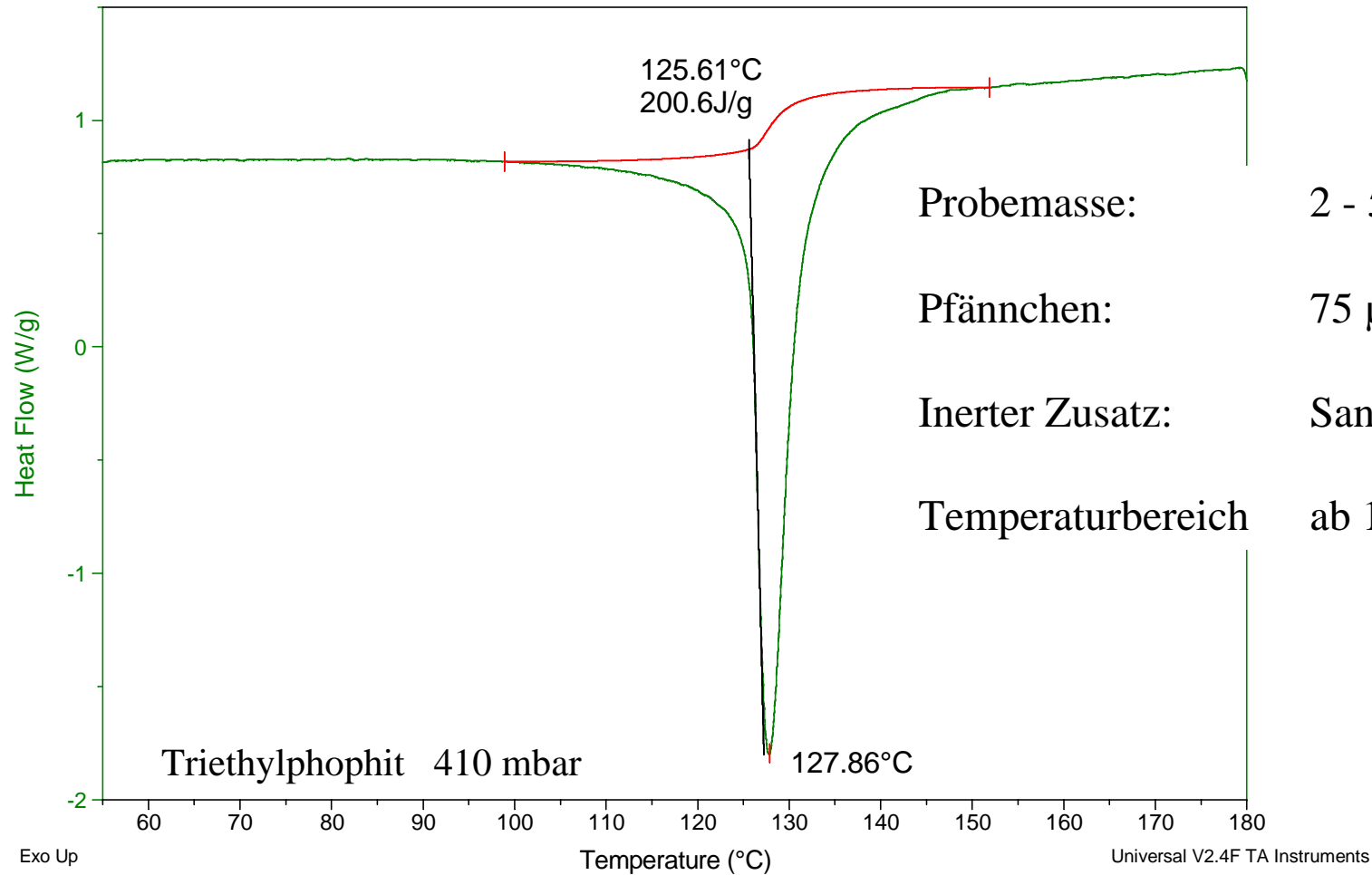
Beispiel: Isopropanol

- a) offener Tiegel
- b) hermetisch verschlossener Tiegel
- c) hermetisch verschlossener Tiegel mit ca. 75 µm-Loch
- d) offene Kapillare
- e) Kapillare mit Thermofühler

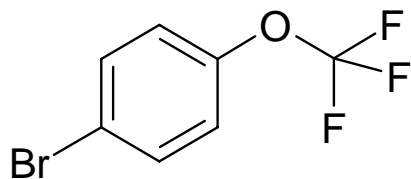


Quelle: Seyler, R.J.: *Thermochim. Acta* 17 (1976) 129-136

Siedepunktbestimmung - Meßbedingungen

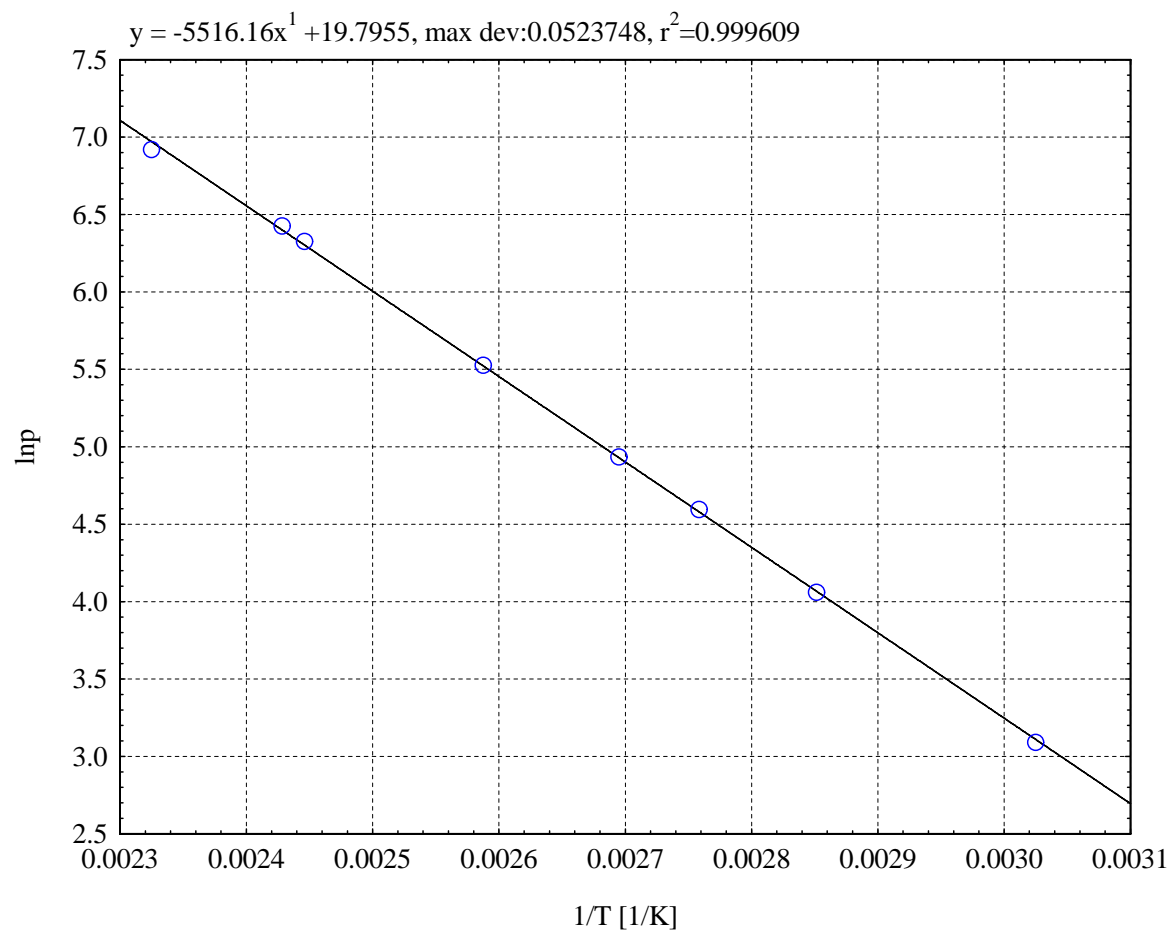


Dampfdruckdiagramm - 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol

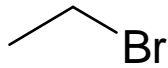


$\Delta_v H = 46.9 \text{ kJ/mol}$

p (mbar)	T (°C)
1011	156,98
618	138,63
559	135,66
251	113,29
139	97,91
99	89,36
58	77,54
22	57,43



Dampfdruckdiagramm - Bromethan



PDSC-Messungen

p [bar]	θ [°C]
5	92,99
7,5	114,16
9	120,39
19,3	158,52

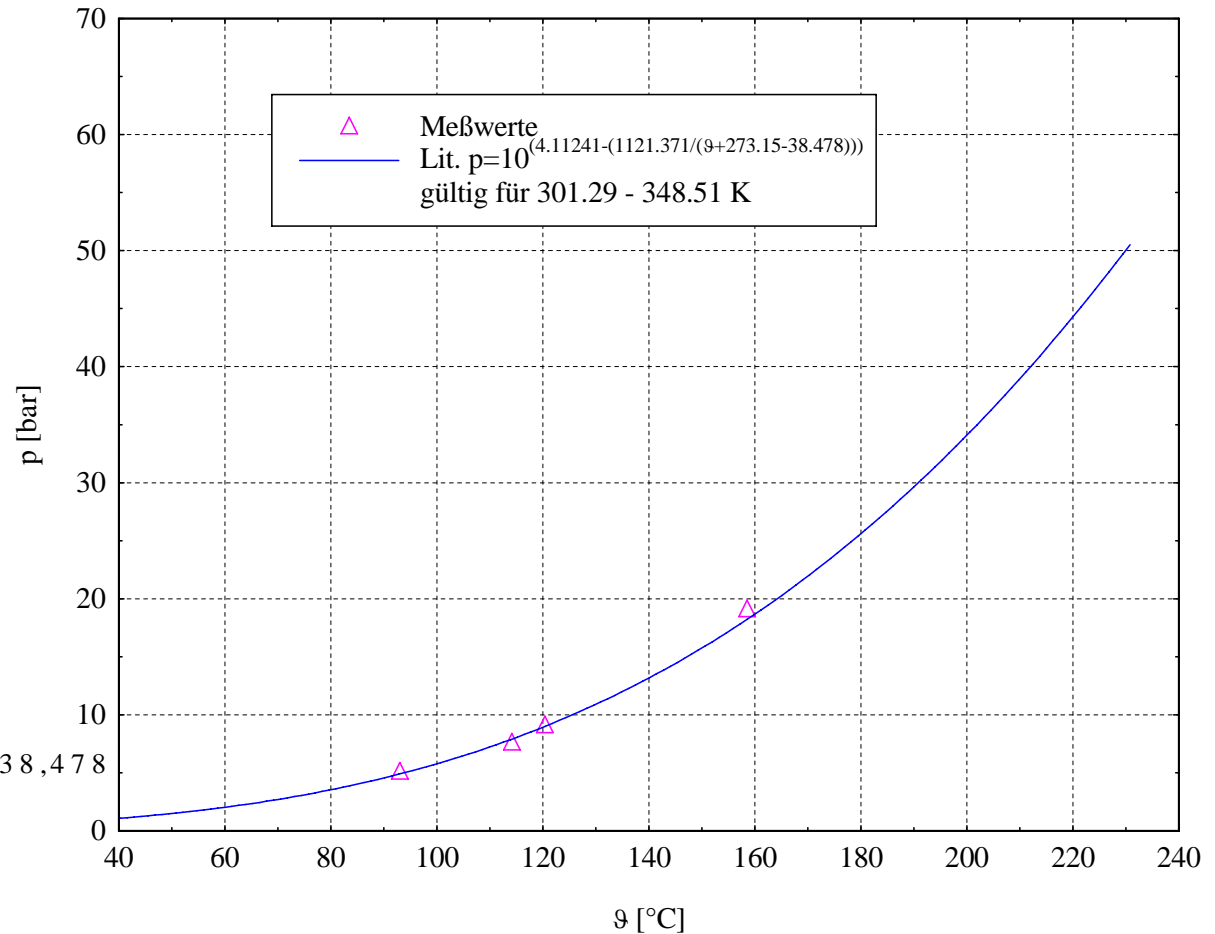
$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$$

für T: 301,29 – 348,51 K

A = 4,11241, B = 1121,371 und C = -38,478

P = Dampfdruck (bar)

T = Temperatur (K)



Quelle: Meßdaten Merck KGaA, Vergleich NIST Chemistry Webbook

Abschätzung für destillative Trennungen

A: $\Delta_{\text{v}}H = 55.11 \text{ kJ/mol}$

B: $\Delta_{\text{v}}H = 53.20 \text{ kJ/mol}$

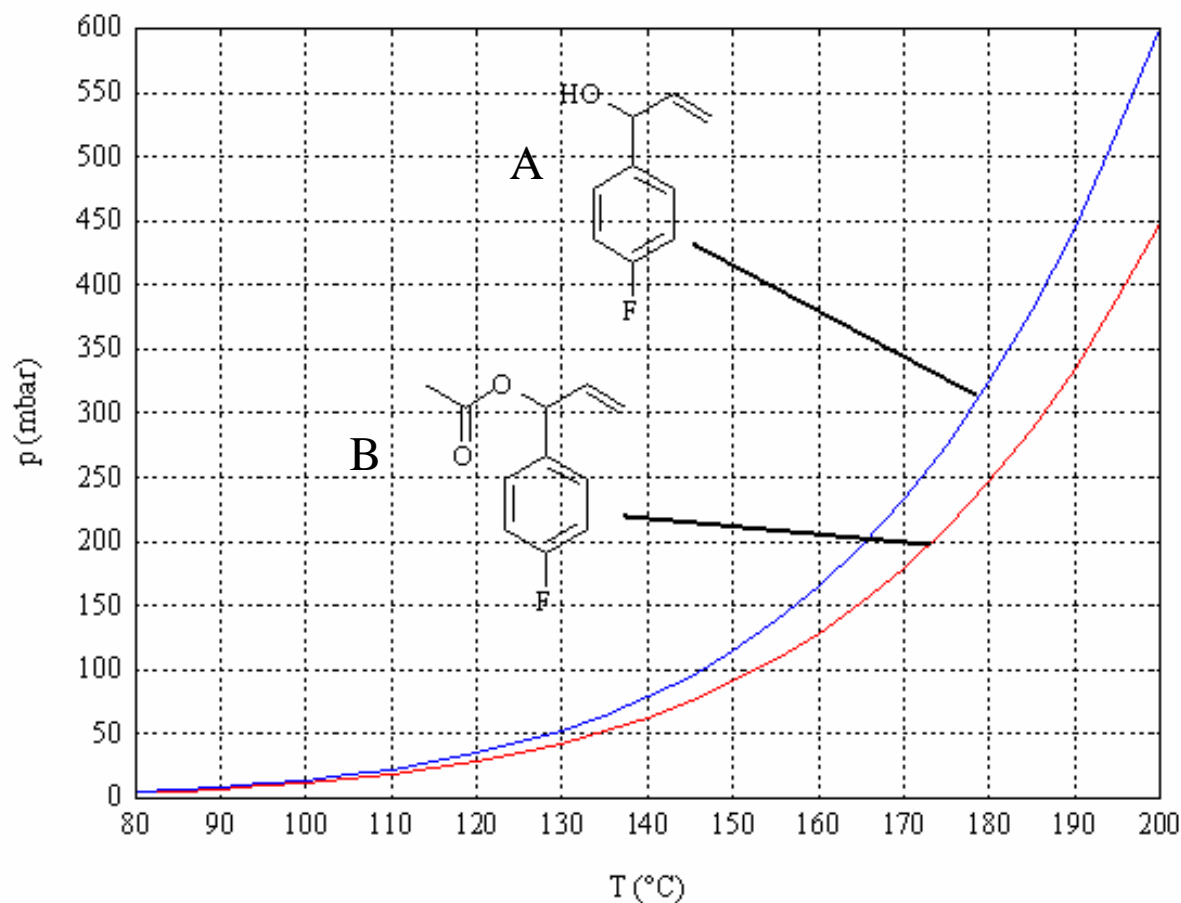
200 mbar $\Delta T_{\text{v}} = 7.5 \text{ K}$

100 mbar $\Delta T_{\text{v}} = 6 \text{ K}$

50 mbar $\Delta T_{\text{v}} = 5 \text{ K}$

20 mbar $\Delta T_{\text{v}} = 4 \text{ K}$

10 mbar $\Delta T_{\text{v}} = 3.2 \text{ K}$



PDSC - Überprüfung mit 1-Nonanol

