

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

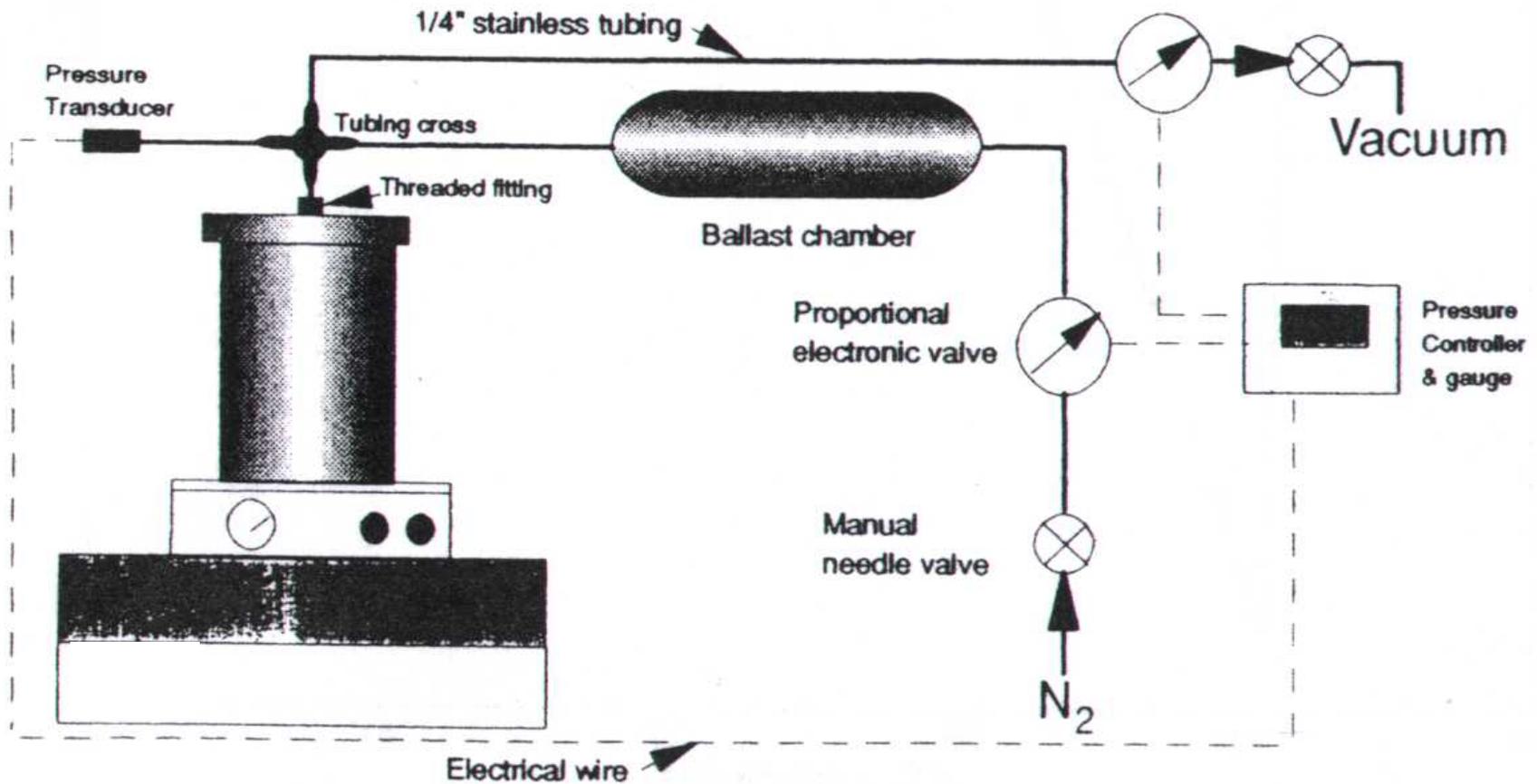
Dampfdruckbereich:

1 mbar bis 50 bar

Meßprinzip:

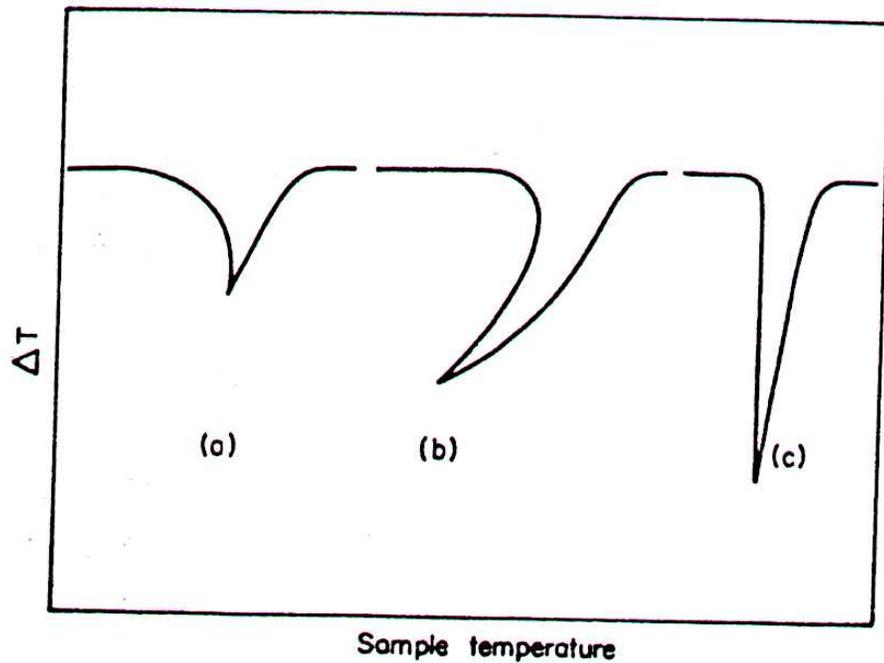
Bestimmung der Siedetemperatur bei vorgegebenem Druck

## PDSC - Meßaufbau

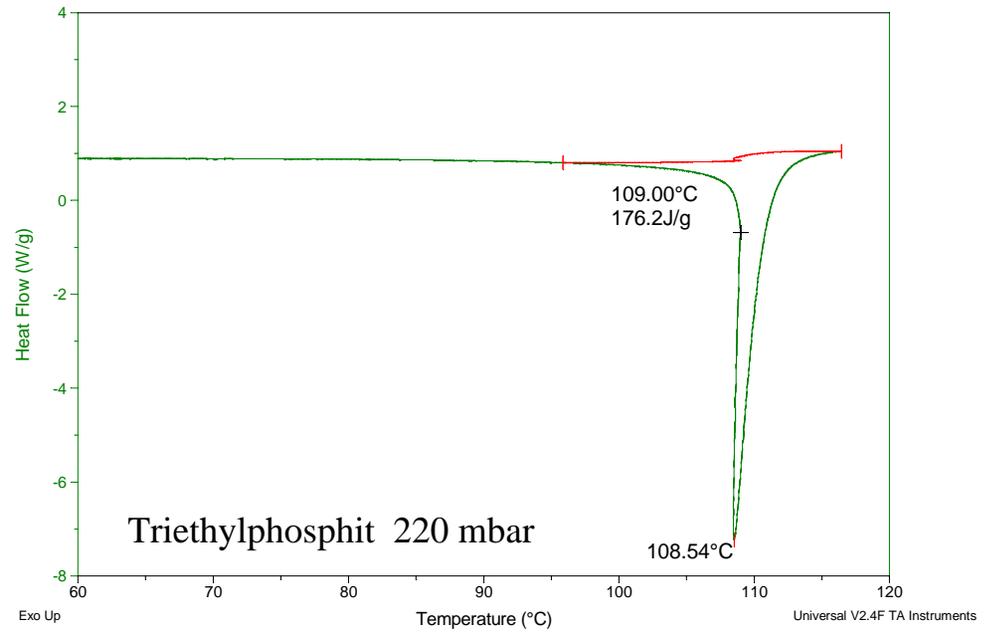


Quelle: Casserino, M.; Blevins, D.R.; Sanders, R.N.: *Thermochim. Acta* 284 (1996) 145-152

## Einfluß des Probenmasse



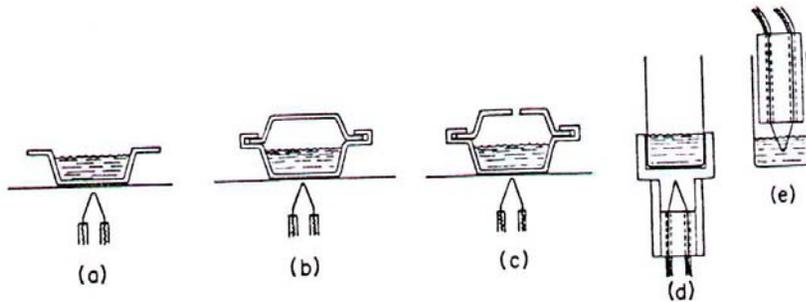
- a) zu geringe Probenmasse
- b) zu hohe Probenmasse
- c) „isothermes“ Sieden



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

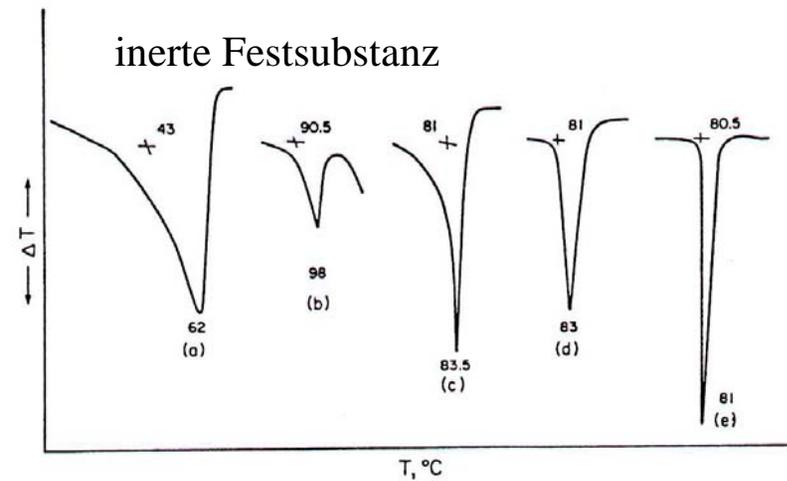
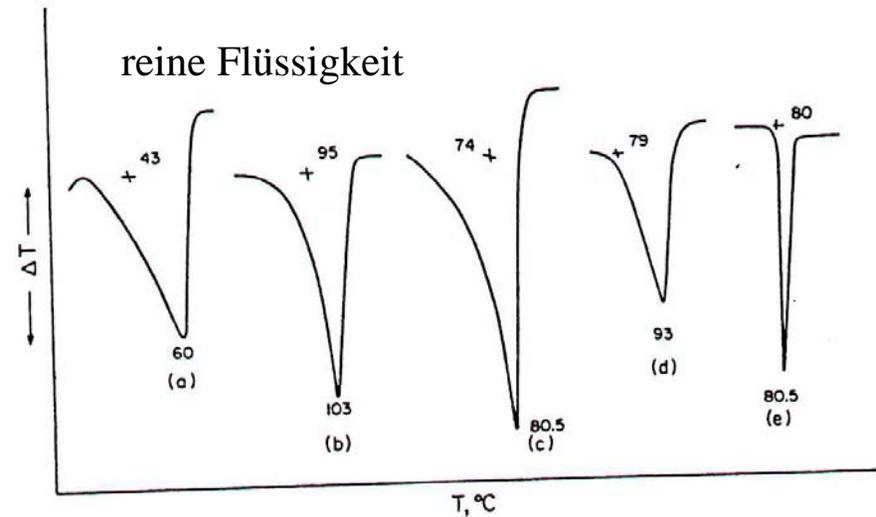
- Meßdaten Merck KGaA

# Einfluß des Probepfännchenstyps



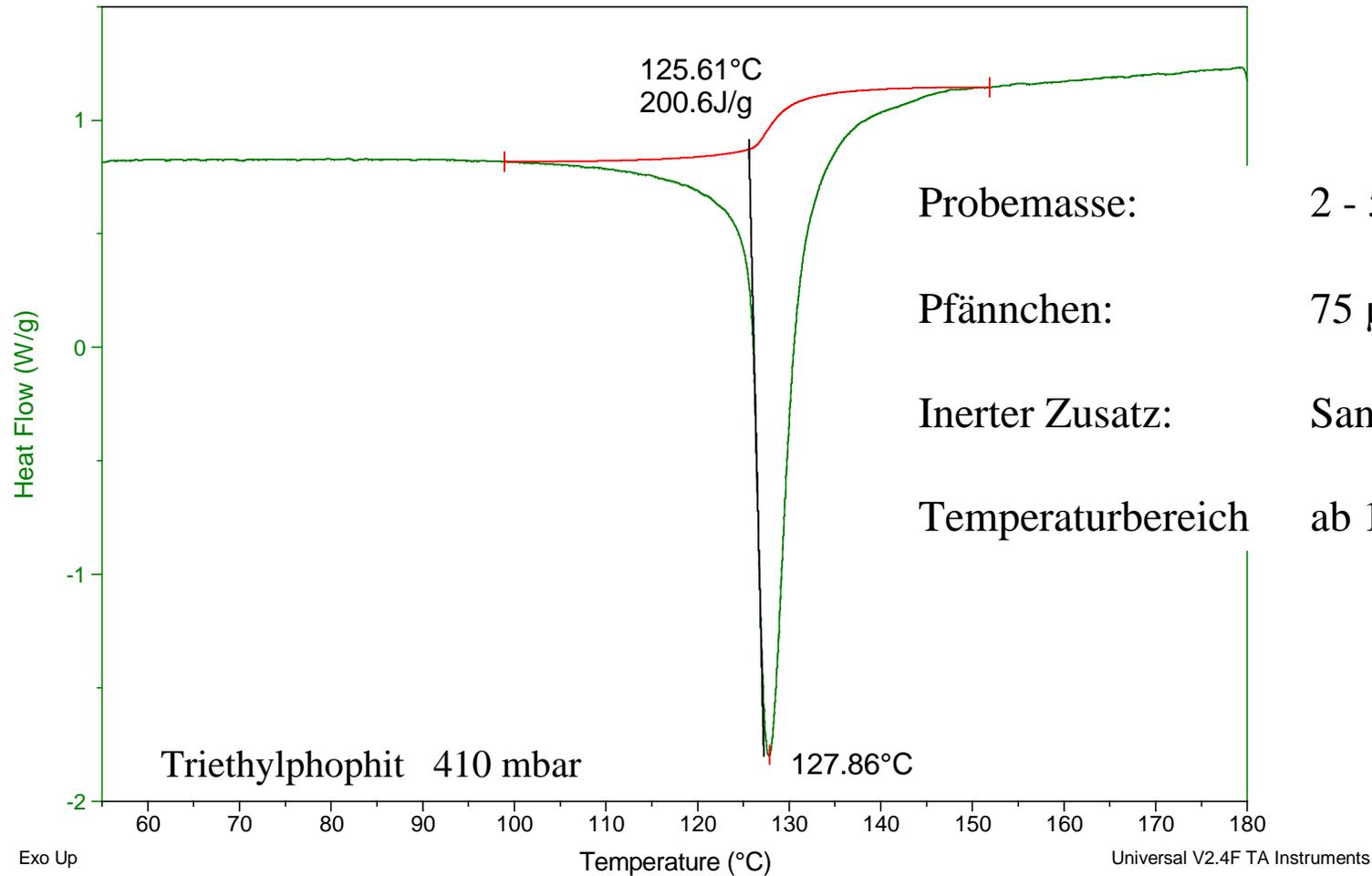
Beispiel: Isopropanol

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

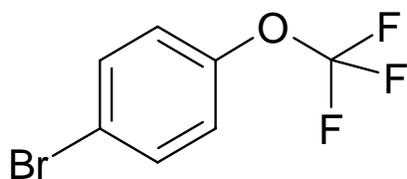


Quelle: Seyler, R.J.: *Thermochim. Acta* 17 (1976) 129-136

# Siedepunktbestimmung - Meßbedingungen

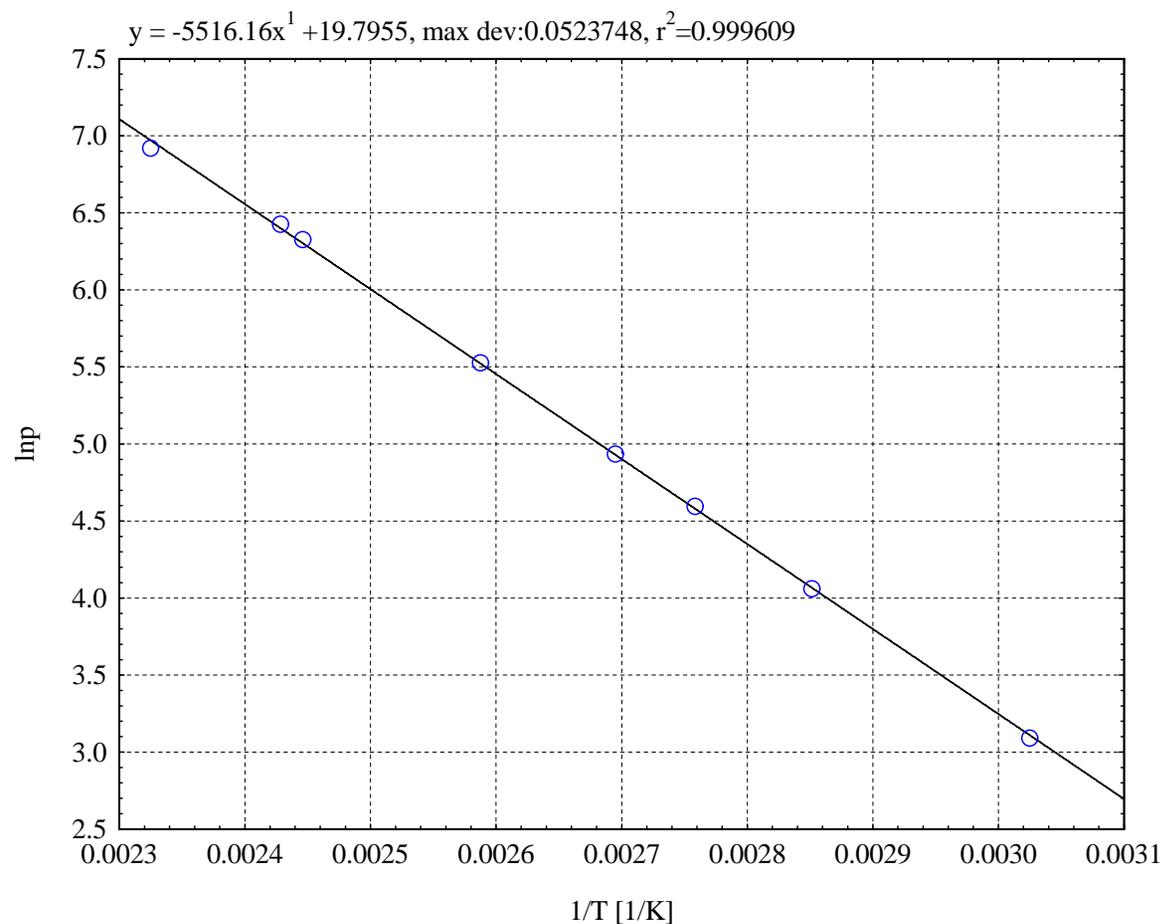


# Dampfdruckdiagramm - 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol

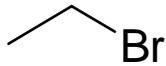


$$\Delta_v H = 46.9 \text{ kJ/mol}$$

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

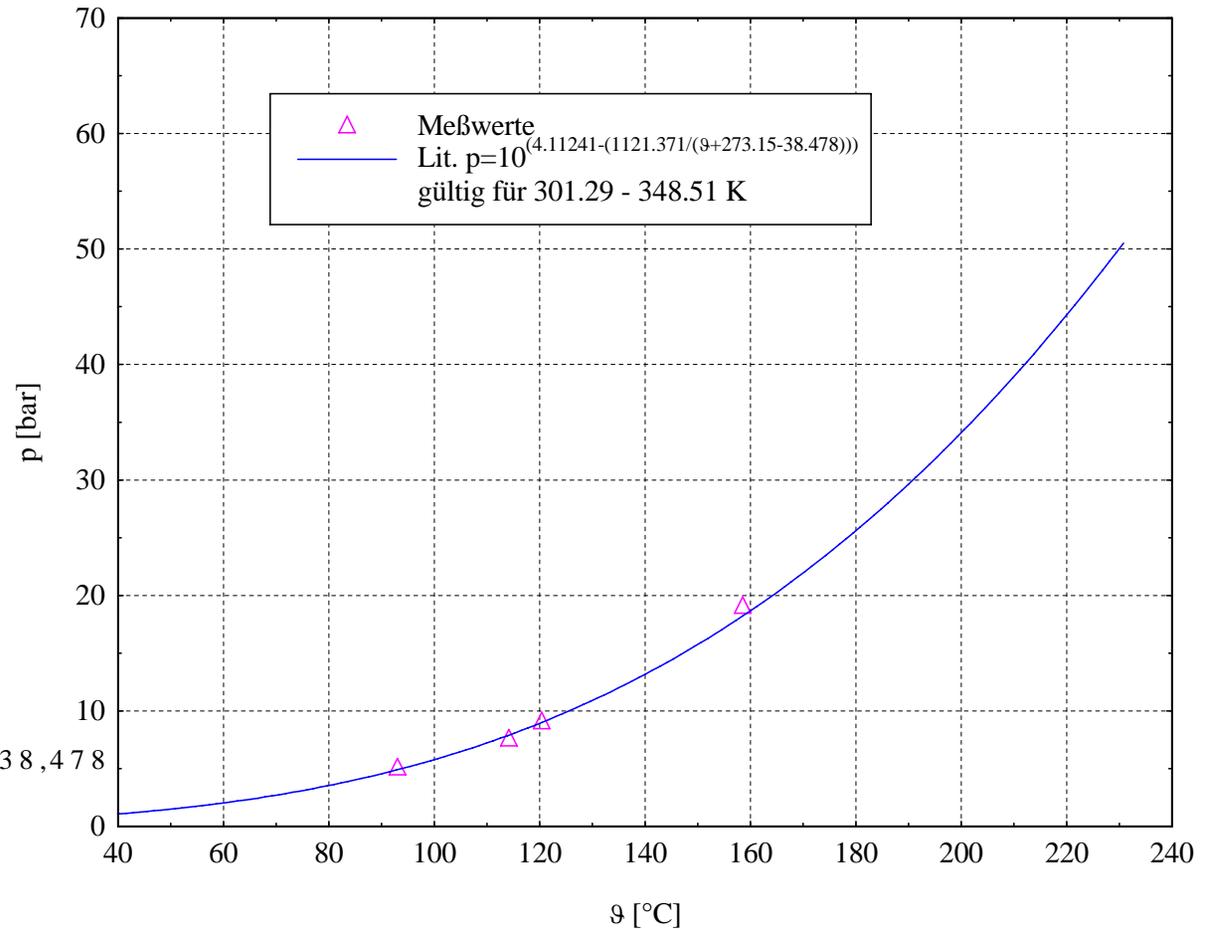
$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$$

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:  $\Delta_v H = 55.11$  kJ/mol

B:  $\Delta_v H = 53.20$  kJ/mol

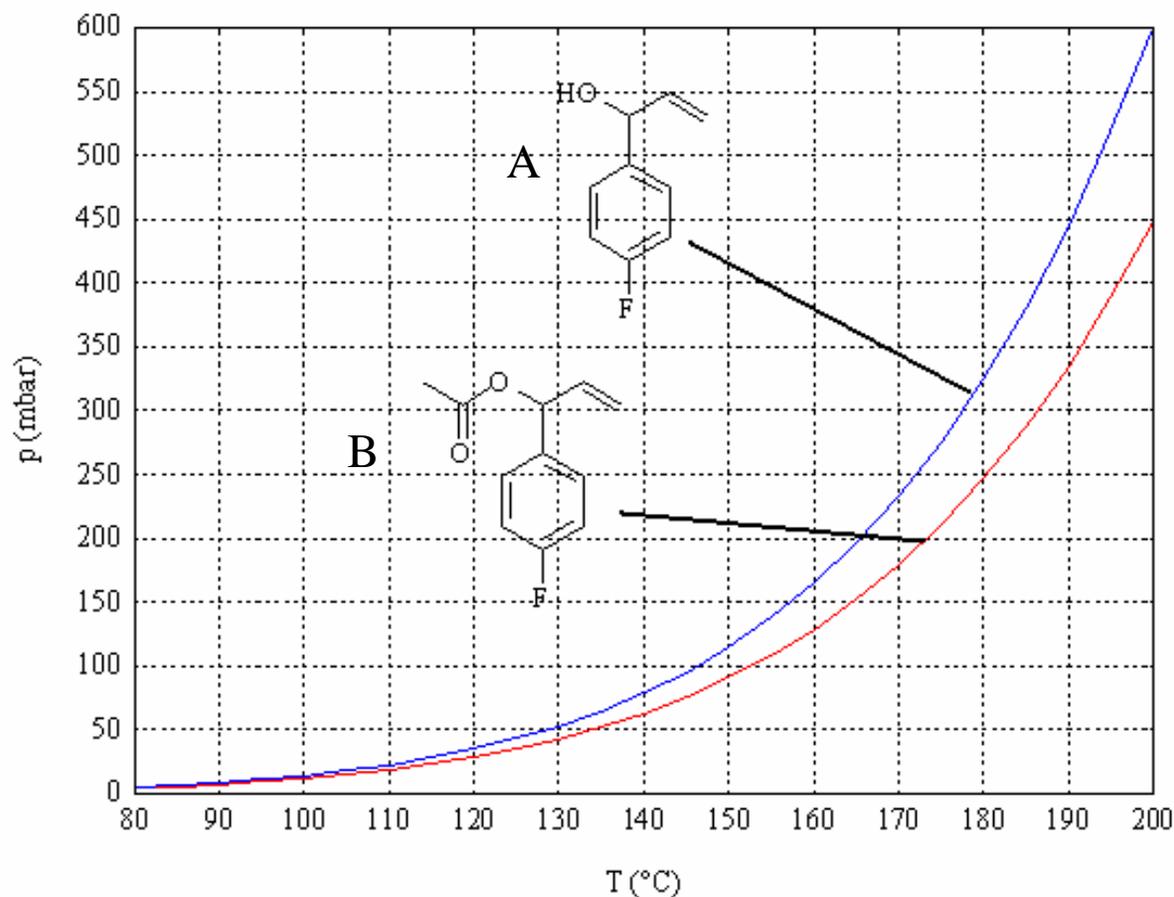
200 mbar  $\Delta T_v = 7.5$  K

100 mbar  $\Delta T_v = 6$  K

50 mbar  $\Delta T_v = 5$  K

20 mbar  $\Delta T_v = 4$  K

10 mbar  $\Delta T_v = 3.2$  K



# PDSC - Überprüfung mit 1-Nonanol

