

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis

Herausgegeben von H. Mayer-Kaupp

Band XI

Stefan Gál

Die Methodik der
Wasserdampf-Sorptionsmessungen

Mit 48 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1967

Dr. phil. STEFAN GÁL, dipl. Ing.-Chem.

Leiter der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der HACO AG
Gümligen, Schweiz

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Organisch-Chemischen Institut
der Universität Bern, Schweiz

ISBN-13: 978-3-642-94976-0

e-ISBN-13: 978-3-642-94975-3

DOI: 10.1007/978-3-642-94975-3

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, dieses Buch oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) oder auf andere Art zu vervielfältigen.

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1967. Library of Congress Catalog Card Number 67-24321.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1967

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buche berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Titel Nr. 4056

Dem Andenken meines Vaters gewidmet

Vorwort

Die vorliegende Monographie will eine Systematisierung der Methoden und einen Überblick über die bisher veröffentlichten Verfahren und Apparaturen der Wasserdampf-Sorptionsmessungen vermitteln. Das Ziel war die Arbeitsweise, die Vor- und Nachteile und die Genauigkeit der Methoden zusammenzustellen um die Wahl der geeigneten Methode für jeden möglichen Zweck zu erleichtern. Detaillierte Konstruktionsdaten von Apparaten wurden jedoch nicht übernommen; diese müssen der Originalliteratur entnommen werden. Es wurde ferner beabsichtigt dem Experimentator verschiedene Hilfsmittel zur Planung und Auswertung von Sorptionsuntersuchungen in die Hand zu geben.

Die Sorption des Wasserdampfes wird im Gegensatz zu vielen Gasen meist bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von Luft bestimmt. Dadurch weichen die meisten experimentellen Verfahren der Wasserdampfsorption von den allgemeinen Adsorptionsmethoden wesentlich ab. Es wurden daher aus dem großen Gebiet der Adsorptionstechnik nur diejenigen Methoden berücksichtigt, die explizite für Wasserdampf ausgearbeitet oder auch mit diesem Sorbat angewendet wurden. Die etwas ungewöhnliche Beschränkung auf ein einziges Sorbat ist auch durch die Sonderstellung des Wasserdampfes in praktischer Hinsicht gerechtfertigt. Er ist die einzige Komponente der Erdatmosphäre, die weit unterhalb ihrer kritischen Temperatur vorliegt. Hierdurch sorbiert fast jeder feste Körper im hygroskopischen Gleichgewicht merkliche Mengen Wasser und ihre Eigenschaften werden durch das sorbierte Wasser maßgeblich beeinflusst.

Die Auswahl der Literaturangaben und der Abbildungen erfolgte aus einem Material von etwa 1700 Publikationen über die Wasserdampfsorption fester Sorbentien. Dies entspricht etwa der Hälfte aller diesbezüglichen Veröffentlichungen. Die Literatur der letzten Jahre bis 1964 wurde besonders eingehend studiert. Das Prospekt- und Reklamematerial von Firmen für Apparate- und Gerätebau wurde unter den Literaturstellen absichtlich nur ausnahmsweise aufgeführt.

Die theoretische Seite der Wasserdampfsorption ist sehr mannigfaltig und wird an einzelnen Stellen nur kurz angedeutet. Auch die nach Sorbentien sehr verschiedenartigen Verfahren der Wassergehaltsbestimmungen sowie die Technik der Feuchtigkeitsbestimmung in Gasen wurden nur in den Rahmen berücksichtigt, in welchen diese in praktischen Wasserdampf-Sorptionsmessungen bis heute Anwendung gefunden haben.

Der Direktion der HACO AG, Gümliigen, Schweiz, spreche ich meinen wärmsten Dank dafür aus, daß sie mir das Zusammenstellen dieses Buches erlaubt und in jeder Hinsicht gefördert hat. Auch die CIBA AG, Basel, hat mit der Unterstützung der Forschungen zwischenmolekularer Kräfte, die im organischen-chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt wurden, wesentlich zur Förderung dieses Buches beigetragen. Ich bin auch Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Leiter des genannten Institutes, für seine vielen Anregungen und Ratschläge zum Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. ARM, Privatdozent im selben Institut, danke ich ebenfalls für die vielen Hilfeleistungen. Fr. T. BRAUN hat die Niederschrift des Manuskriptes mit großem Einsatz besorgt. Dem Verlag danke ich schließlich für die angenehme Zusammenarbeit und für das Verständnis, das er meinen Problemen bei der Abfassung des Buches entgegengebracht hat.

Bern, Juli 1967

S. GÁL

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Bezeichnungen, Definitionen und Darstellungsmethoden</i>	
1.1.	Bezeichnungen	1
1.2.	Definitionen	2
1.3.	Graphische Darstellungsmethoden	5
1.3.1.	Die Isotherme	5
1.3.1.1.	Die gewöhnliche Isotherme	6
1.3.1.2.	Die logarithmischen Isothermen	8
1.3.2.	Die Isobare	10
1.3.3.	Die Isostere	10
1.3.3.1.	Die gewöhnliche Isostere	11
1.3.3.2.	Die $\log p\text{-}1/T$ -Darstellung	13
1.3.3.3.	Die Othmersche Darstellung	13
1.3.4.	Die Isopsychre	15
1.3.4.1.	Die gewöhnliche Isopsychre	15
1.3.4.2.	Isopsychren bei variabler Zusammensetzung des Sorbens	16
2.	<i>Das Sorbat Wasser</i>	17
2.1.	Das Wassermolekül	17
2.2.	Das Wasser in kondensiertem Zustand	18
2.2.1.	Die Struktur des Wassers	18
2.2.2.	Die physikalischen Eigenschaften des Wassers	18
2.2.2.1.	Stoffeigenschaften des Wassers	18
2.2.2.2.	Dampfdruck des Eises	19
2.2.2.3.	Dampfdruck des Wassers	20
2.2.2.3.1.	Dampfdruck von reinem Wasser	20
2.2.2.3.2.	Einfluß des Teildruckes von fremden Gasen	21
2.2.2.3.3.	Einfluß der Krümmung der Oberfläche	22
2.3.	Der Wasserdampf	23
2.3.1.	Zustandsfunktionen	23
2.3.2.	Abweichung vom idealen Verhalten	23
2.3.3.	Einfluß äußerer Faktoren auf den relativen Wasserdampfdruck	25
2.3.3.1.	Barometrische Höhendifferenz	25
2.3.3.2.	Temperaturschwankungen	26
2.3.3.3.	Druckschwankungen	27
2.4.	Bindungsarten des Wassers an Festkörpern	29
3.	<i>Die Methoden der Wasserdampf-Sorptionsmessungen</i>	30
3.1.	Gravimetrische Methoden	32
3.1.1.	Methoden zur Einstellung eines konstanten Wasserdampfdruckes	32
3.1.1.1.	Lösungen bestimmter Dampfdrücke	33

3.1.1.1.1.	Ungesättigte Lösungen	33
	a) Schwefelsäure	33
	b) Sonstige Elektrolyte	38
	c) Lösungen für hohe relative Wasserdampfdrücke	38
3.1.1.1.2.	Gesättigte Lösungen	39
3.1.1.1.3.	Berechnung des Dampfdruckes von Lösungen durch Inter- und Extrapolation	42
	a) Nach LEWIS und RANDALL	42
	b) Nach OTHMER	43
	c) Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung	44
3.1.1.2.	Kristallhydrate	44
3.1.1.3.	Wasserreservoir bestimmter Temperatur	45
3.1.2.	Methoden mit kontinuierlicher Beobachtung der Meßgröße	47
3.1.2.1.	Feinwaagen	47
3.1.2.1.1.	Torsionswaagen	47
3.1.2.1.2.	Waagen mit elektromagnetischer Kompensation	49
3.1.2.1.3.	Elektrowaagen	51
	a) Die Waage von GAST	51
	b) Die Waage der Cahn Instrument Company	53
3.1.2.1.4.	Die Bestimmung von Sorptionsisobaren	55
3.1.2.2.	Präzisionswaagen	56
3.1.2.2.1.	Die Quarz-Schraubenfederwaage	56
	a) Theorie	56
	b) Die Konstruktion und Arbeitsweise der Federwaagen	58
	c) Sorptionsapparaturen mit Federwaage	60
3.1.2.2.2.	Analytische Waagen	64
3.1.3.	Methoden mit diskontinuierlicher Beobachtung der Meßgröße	66
3.1.3.1.	Statische Methoden	66
3.1.3.1.1.	Wägung des Sorbensbehälters	66
3.1.3.1.2.	Die isopiestiche Methode	68
3.1.3.1.3.	Die Exsikkator- oder Angleichsmethode	72
3.1.3.2.	Dynamische Methoden	75
3.1.3.2.1.	Luftkonditionierung mittels Elektrolytlösungen	75
3.1.3.2.2.	Mischung trockener und feuchter Luft	77
	a) Erzeugung eines trockenen Luftstromes	77
	b) Erzeugung eines mit Wasserdampf gesättigten Luftstromes	77
3.1.3.2.3.	Erzeugung eines Luftstromes bestimmten Taupunktes	78
3.1.3.2.4.	Klimaprüfgeräte	79
3.2.	Manometrische und hygrometrische Methoden	79
3.2.1.	Methoden mit kontinuierlicher Beobachtung der Meßgröße	79
3.2.1.1.	Die manometrische Dosierung von Wasserdampf	80
3.2.1.1.1.	Die Apparatur von EMMETT	81
3.2.1.1.2.	Die Apparatur von HARRIS und EMMETT	81
3.2.1.1.3.	Die Apparatur von ORR	83
3.2.1.1.4.	Weitere Sorptionsapparaturen volumetrischen Prinzips	84
3.2.1.2.	Die gravimetrische Dosierung des Sorbates	85
3.2.1.3.	Die volumetrische Dosierung des Sorbates	85
3.2.2.	Methoden mit diskontinuierlicher Beobachtung der Meßgröße	87
3.2.2.1.	Direkte Bestimmung des Dampfdruckes des sorbierten Wassers	88
3.2.2.1.1.	Die einfache Manometrie	88
3.2.2.1.2.	Das Dubrovin-Manometer	89
3.2.2.1.3.	Das Isoteniskop	90

3.2.2.1.4.	Die Aufnahme von Sorptionsisosteren	91
3.2.2.2.	Indirekte Bestimmung des Dampfdruckes des sorbierten Wassers; die hygrometrischen Methoden	92
3.2.2.2.1.	Die elektrische Hygrometrie	92
	a) Das Dunmore-Hygrometer	93
	b) Das Hygrometer von MOSSEL und KUIJK	94
	c) Das Hygrometer der Sina AG, Zürich	95
3.2.2.2.2.	Weitere hygrometrische Methoden	96
3.3.	Spezielle Methoden	98
3.3.1.	Methoden für sehr hohe relative Dampfdrücke	98
3.3.1.1.	Methoden zur Bestimmung der Sorptionsisotherme bei sehr hohen relativen Dampfdrücken	99
3.3.1.1.1.	Die direkte Bestimmung der Sorptionsisotherme	99
3.3.1.1.2.	Die Gefrierpunktmethode	99
3.3.1.1.3.	Die Methode des hydrostatischen Zuges	102
3.3.1.1.4.	Weitere indirekte Methoden	104
3.3.1.2.	Methoden zur Bestimmung der Menge des gebundenen Wassers bei $p/p_0 = 1$	105
3.3.1.2.1.	Direkte Methoden	106
3.3.1.2.2.	Verschiedene indirekte Methoden	106
3.3.2.	Methoden für sehr niedrige relative Wasserdampfdrücke	108
3.3.2.1.	Die Bestimmung des Gleichgewichts-Wasserdampfdruckes von Trocknungsmitteln	108
3.3.2.2.	Die Bestimmung des Gewichtes von festen Körpern bei $p/p_0 = 0$	108
3.3.3.	Methode für Wasserdampfdrücke über $p = 1$ atm	110
3.3.4.	Die „graphische Interpolationsmethode“ von LANDROCK und PROCTOR	110
3.3.5.	Die automatische Methode von MAHLER	111
3.4.	Schlußbetrachtungen	112
4.	<i>Kinetik der Wasserdampf-Sorptionsvorgänge</i>	114
4.1.	Einfluß der Struktur des Sorbens	116
4.2.	Einfluß eines Fremdgases	118
4.3.	Einfluß des relativen Dampfdruckbereiches	119
4.4.	Einfluß der Temperatur	120
4.5.	Einfluß der Wärmeaustauschvorgänge	121
<i>Anhang</i>	Umrechnung von verschiedenen Druckeinheiten	122
	Methoden der Wasserdampf-Sorptionsmessungen	123
<i>Literatur</i>	125
<i>Namenverzeichnis</i>	134
<i>Sachverzeichnis</i>	137

Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen