

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydz. Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
w Lublinie

Kierownik: prof. dr Stanisław Ziemecki

Stanisław ZIEMECKI

i Janusz SKIERCZYŃSKI

Termodyfuzja ciekłych związków homologicznych. I.

Термодиффузия жидких гомологических соединений. I.

The thermodiffusion of liquid homological compounds. I.

I. Uwagi wstępne

W ciągu kilkunastu lat badań nad termodyfuzją cieczy dostrzeżano niejednokrotnie, że związki o molekułach długołańcuchowych, oddzielane od cząsteczek o krótszych łańcuchach, gromadziły się w górze kolumny termodyfuzyjnej, choć ze względu na dużą ich masę należało oczekiwać, iż będą przeważać na dole.

Dotychczasowy sposób ujęcia zjawisk termodyfuzji w cieczach ma charakter fenomenologiczny, co wiąże się też z tym, że nie ma dotychczas należytej teorii ciekłego stanu skupienia materii. Mniemając, że systematyczne badania nad termodyfuzją związków homologicznych o najprostszej budowie molekuł rzuca światło na kinetykę termodyfuzji, podjęliśmy pracę nad szeregami homologicznymi w dziedzinie organicznych związków alifatycznych. Na razie podajemy rezultaty otrzymane przy użyciu alkoholi; zamierzamy rozszerzyć nasze badania na inne szeregi homologiczne i wtedy też na podstawie szerszego materiału dać próbę interpretacji zjawisk.

II. Aparatura

Użyta przez nas aparatura w wielu istotnych szczegółach odbiega od powszechnie stosowanej. Naogół w pracach doświadczalnych

z dziedziny termicznej dyfuzji cieczy spotykamy przyrządy dwu typów: a) cylindryczne z pierścieniową szczeliną (1,2); prostopadłościennne ze szczeliną płaską (3 i 4). W obydwu przypadkach stosowane są uszczelki i smary powodujące zanieczyszczenia, które są niebezpieczne zwłaszcza przy małych aparatach o niewielkiej ilości cieczy.

Udało się skonstruować przyrząd, składający się jedynie z części metalowych, nie wymagający żadnych uszczelnień. Dotyczy to również miejsc, gdzie łączą się dwie rury — ogrzewana i chłodzona. Dodajmy, że jeżeli je po prostu lutować lub spawać końcami, na ogół nie wytrzymują naprężeń wynikających z rozszerzalności termicznej.

Przyrząd nasz zrobiony jest z koncentrycznych rur mosiężnych. Część czynna — powierzchnie rur I i II ku sobie zwrócone (fig 1),

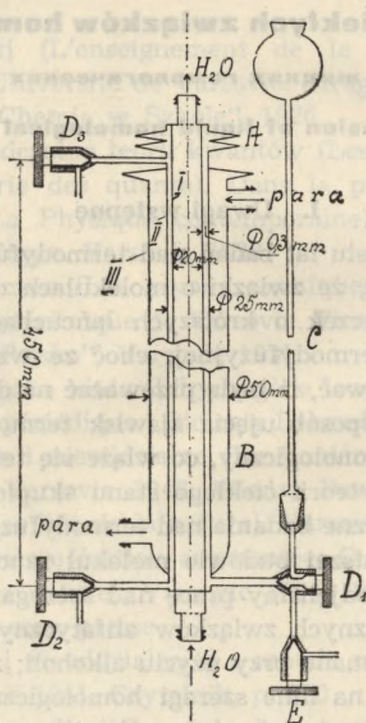


Fig. 1

została poniklowana. Istotny jest sposób połączenia górnych końców zimnej i gorącej rury. Stosujemy tam rodzaj harmonijki (A) z cienkich blach lutowanych na srebro. To urządzenie zapewnia i szczel-

ność, i trwałość przyrządu. Objętość pierścieniowej czynnej części wynosiła w przypadku pokazanym na fig. 1 ok. 11 cm^3 .

Szklana część C zakończona jest szlifem dotartym do części metalowej; kran E pozwala wypuszczać zapas substancji badanej w czasie eksperymentu, po zamknięciu kranu D₁. Metalowe krany D₁, D₂ i D₃ są w zasadzie podobne. Ich korpus jest zrobiony z mosiądzu. Wkręcana śruba mikrometryczna S (fig. 2) jest zaopatrzona w nik-

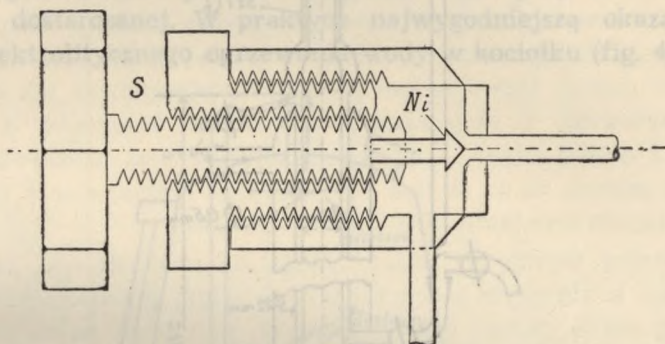


Fig. 2

lowy stożek. Wcisnany w odpowiednią mosiężną część kranu, wytwarza zupełnie szczelne zamknięcie. Nawet przy doświadczeniach, trwających całą dobę i dłużej, nie trzeba było powierzchni dociskowych niczym smarować.

Oprócz kolumny termodyfuzyjnej o długości 45 cm i szerokości szczeliny 0,3 mm (fig. 2), używaliśmy też kolumny niemal pięć razy dłuższej (218 cm) o szerokości szczeliny 0,5 mm. Porównanie wyników rozdzielania tej samej mieszaniny pozwoliło wywnioskować, że wielkość rozdzielania przy użyciu aparatury tego typu jest wprost proporcjonalna do długości czynnej kolumny i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu szerokości szczeliny.

Narzucała się sama przez się myśl zastąpienia metalicznych kolumn przez szklane. I w tym przypadku udało się przezwyciężyć trudności konstrukcyjne, związane z unikaniem smarów i uszczelnień kauczukowych. Gdy kolumna szklana jest krótka, można rury stapiać ze sobą, tak — jak to się czyni w chłodnicach Liebiga. Gdy jest długa, rzędu 200 cm, rozszerzanie się rury poddanej wysokiej temperaturze powoduje pęknięcie szkła. Udało się nam zastąpić uszczelkę kauczukową lub neoprenową długim, bardzo dokładnie dotartym

szlifem (fig. 3). Szczelność przyrządu przy wielogodzinnej pracy była zupełnie wystarczająca. Stożkowe krany były tak starannie doszlifowane, że ciecz nie przesączała się przez nie. Gdy po kilku godzinach pracy zaczęły się ukazywać kropelki cieczy, udawało się zahamować wyciekanie, pokrywając krany roztopioną czystą para-

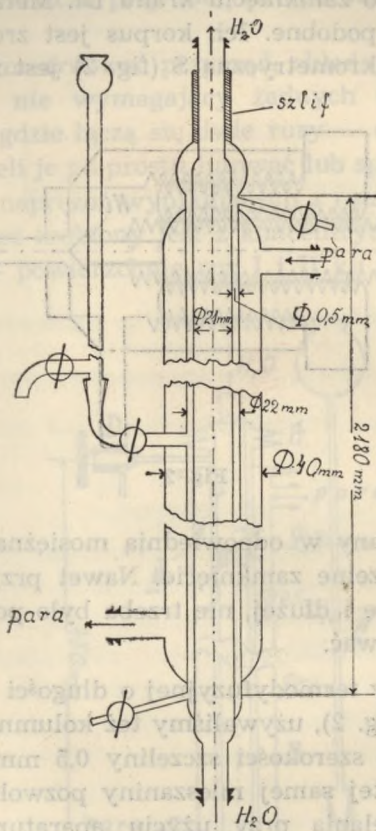


Fig. 3

fią. Przy użyciu długich szklanych kolumn, zasilano je badaną mieszaniną po środku aparatu (fig. 3); krótkie napełniano od dołu, — podobnie jak krótkie kolumny metalowe (fig. 1).

Choć kolumny szklane są pod pewnymi względami wygodniejsze od metalowych, i dlatego były stosowane przez niektórych autorów w pracach technicznych (2), to jednak ich wydajność jest zbyt słaba (1), by mogły znaleźć zastosowanie w badaniach laboratoryjnych, gdy się nieraz rozporządza tylko małymi ilościami prepara-

tów. Przyczyna małej wydajności aparatów szklanych tkwi w tym, że spadek temperatury zachodzi głównie w szkło. Na szczelinę przypada tylko stosunkowo mała różnica temperatur. W badaniach, o których mowa poniżej, stosowaliśmy wyłącznie krótkie kolumny metalowe (fig. 1).

Ścianka wewnętrzna była chłodzona wodą z kranu; ściankę zewnętrzną ogrzewano z pomocą strumienia pary wody wrzącej. Przy użyciu długich kolumn potrzebne są duże ilości pary wodnej równomiernie dostarczanej. W praktyce najwygodniejszą okazała się metoda elektrolitycznego ogrzewania wody w kociołku (fig. 4). Prąd

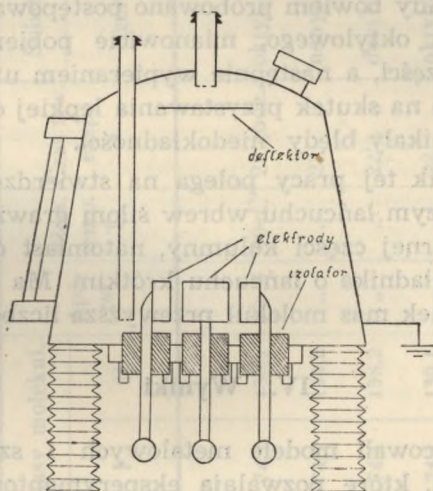


Fig. 4

trójfazowy doprowadzano do trzech elektrod stalowych umieszczonych wewnątrz kociołka miedzianego, który zawierał roztwór KOH. Dobór koncentracji roztworu pozwalał regulować natężenie prądów, więc również ilość pary. Obieg wody był zamknięty; instalacja mogła funkcjonować bez dozoru, jeżeli wodociąg dostarczał wody do chłodzenia. W razie zatrzymania strumienia wody chłodzącej urządzenie dzwonek alarmował eksperymentatora.

III. Termodyfuzja alkoholi

Badano mieszaniny alkoholi normalnych: butylowego $C_4H_9 \cdot OH$, oktylowego $C_8H_{17} \cdot OH$, nonyloвого $C_9H_{19} \cdot OH$ i decylowego $C_{10}H_{21} \cdot OH$. Prócz tego eksperymentowano też z alkoholem oktylo-

wym drugorzędowym. Punktem wyjścia była zawsze mieszanka zawierająca mniej więcej równe ilości wagowe badanego alkoholu i alkoholu butylowego. Skład procentowy wyznaczano optycznie przy pomocy refraktometru Abbego. Wyniki eksperymentów ujęte są w dołączonej tabeli.

Do wszystkich eksperymentów była użyta jedna i ta sama kolumna (Nr 3, fig. 1). Specjalne trudności nastęrczały doświadczenia z alkoholami nonylowym i decylowym, które odznaczają się wysokim stopniem lepkości. W tym przypadku osobne eksperymenty prowadziły do wyznaczenia składu w górnej części kolumny, a osobne — w dolnej. Gdy bowiem próbowano postępować jak z mieszanką butylowego i oktylowego, mianowicie pobierano z początku próbki z dolnej części, a następnie wypieraniem uzyskiwano próbki z części górnej, to na skutek przystawania lepkiej cieczy do ścianek, w pomiarach wynikały błędy niedokładności.

Główny wynik tej pracy polega na stwierdzeniu, że alkohole normalne o dłuższym łańcuchu wbrew siłom grawitacyjnym zawsze zbierają się w górnej części kolumny, natomiast dolna frakcja zawiera nadmiar składnika o łańcuchu krótkim. Ma to miejsce nawet wtedy, gdy stosunek mas molekuł przewyższa liczbę 2.

IV. Wyniki

Autorzy opracowali modele metalowych i szklanych kolumn termodyfuzyjnych, które pozwalają eksperymentować bez smarów i uszczelek. Z pomocą krótkiej metalowej kolumny zbadano termodyfuzję alkoholi normalnych szeregu tłuszczowego i stwierdzono, że wbrew siłom grawitacyjnym rozdzielanie następowało w taki sposób, że składnik o większej masie cząsteczkowej a dłuższym łańcuchu szedł do góry, natomiast składnik lżejszy — na dół.

V. Piśmiennictwo

1. H. Korschnig und K. Wirtz — *Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft*, Berlin, 1940, B. 1, 73, p. 249.
2. A. Letcher Jones and Robert W. Foreman — *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, 1952, p. 2249 (September).
3. J. Prigogine, L. de Brouckere et R. Amand — *Physica*, 16, 1950, p. 577.
4. Karl F. Alexander — *Zeitschr. für Physikalische Chemie*. B. 203, 1954, p. 215.

Tabela wyników oddzielenia alkoholi szeregu tłuszczowego

Subst. zmieszane	Procentowość		Masy molekul.		Aparat	Różn. temp. T	Czas trw. eksp. t	Substancje wzbogac.		Stężenie subst. wzb. na górze	Różnica stężeń góra-dół
	I	II	I	II				górze	dół		
Butylowy	48 %	52 %	74,1	130,1	Nr 3	90°C	21 godz.	oktyl.	butyl.	58 %	16 %
Butylowy	49 %	51 %	74,1	144,2	"	"	22 "	nonyl.	butyl.	61 %	18 %
Butylowy	50 %	50 %	74,1	158,2	"	"	22 1/2 "	decyl.	butyl.	63 %	19 %
Butylowy	49 %	51 %	74,1	130,1	"	"	22 "	oktyl. drugorz.	butyl.	59 %	20 %

РЕЗЮМЕ

Авторы построили термодиффузионные колонны, работающие без уплотняющих приспособлений и без смазочных веществ. С помощью сравнительно короткой термодиффузионной колонны (фиг. 1) была исследована термодиффузия нормальных алифатических спиртов (см. таблицу на стр. 15). Оказалось, что спирты с более длинной цепью всегда идут вверх, с более короткой — вниз, даже — когда отношение молекулярных весов превышает 2.

SUMMARY

The authors built thermogravitational columns for the diffusion of liquids which permit to avoid the use of any tightening substances and greases (fig. 1). One of these columns was used for the study of thermodiffusion of normal aliphatic alcohols, (table at p. 15). It results from our investigation that aliphatic alcohols with longer chain accumulate always at the top of the apparatus, while the concentration of the short chain compounds is enriched at the lower end, — even when the ratio of molecular weights exceeds 2.