

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI ETYLÉNGLYKOLU A JEHO DERIVÁTOV (II) TLAKY PÁR ALKOXYETANOLOV A INÝCH DERIVÁTOV ETYLÉNGLYKOLU

J. DYKYJ, M. ŠEPRÁKOVÁ, J. PAULECH

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Nováckoch

Tlaky pár monoalkyléterov monoetylénglykolu a niektorých iných derivátov etylénglykolu sa stanovili dynamickou metódou pomocou ebulioskopu Świątosławskiego. Tlak sa meral modifikovaným Zimmerliho barometrom [1] a odčítal sa katetometrom. Okrem toho sa tlak kontroloval ebulioskopicky paralelne zapojeným ebulioskopom, v ktorom vrela voda. Tlak sa udržiaval na konštantnej hodnote s presnosťou $\pm 0,1$ mm Hg pomocou manostatu opísaného v práci [2].

Namerali sme tlaky pár v rozmedzí asi od 40 do 740 mm Hg týchto preparátov:

1. mono-*n*-propyléter monoetylénglykolu („Propyl Cellosolve“)
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,
2. mono-*n*-butyléter monoetylénglykolu („Butyl Cellosolve“)
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,
3. monoizopropyléter monoetylénglykolu („Isopropyl Cellosolve“)
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,
4. monoizobutyléter monoetylénglykolu („Isobutyl Cellosolve“)
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,
5. monometyléter dietylénglykolu („Methylcarbitole“)
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,
6. acetát monoetylénglykolmonometyléteru („Methyl Cellosolve Acetate“)
 $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Experimentálne výsledky sme vyjadrili pomocou Calingaert-Davisovej rovnice [3]

$$\log P = A - \frac{B}{t + 230},$$

kde P = meraný tlak pár v mm Hg, t = teplota v °C. Konštanty A a B , vypočítané metódou najmenších štvorcov, sú uvedené v tab. 7.

Experimentálna časť

Použitie preparáty

Všetky étery etylénglykolu sme vyrobili z etylénoxydu a príslušného alkoholu pod tlakom. Acetát monoetylénglykolmonometyléteru sme pripravili esterifikáciou monometyléteru monoetylénglykolu s kyselinou octovou za použitia kyseliny sírovej ako katalyzátora. Surové preparáty sme čistili frakčnou destiláciou na rektifikačnej kolóne,

ktorá mala viac ako 30 teoretických poschodí. Ukázalo sa, že propylétery a butylétery, ako aj acetát sa čiastočne rozkladajú pri destilácii za obyčajného tlaku. Preto sme tieto preparáty nakoniec destilovali vo vákuu.

Čistota preparátov sa kontrolovala ebullioskopicky podľa rozdielu medzi bodom varu kvapaliny a bodom kondenzácie pár. Preparát sa použil na meranie, keď rozdiel obidvoch teplôt bol menší než 0,1 °C.

Ebullioskopická kontrola čistoty preparátov mala tú výhodu, že bolo možné kontrolovať rozklad preparátov priebehom merania tlaku pár. Preto sa na meranie tlaku použil diferenčný ebulliometer. Len čo sa rozdiel medzi bodom varu a bodom kondenzácie zväčšil, preparát sa vymenil a nahradil novou zásadou, krátko predtým predestilovanou vo vákuu. Výmena preparátu v ebullioskope bola potrebná najmä pri meraní tlaku, ktorý bol blízky atmosferickému tlaku.

Výsledky

Namerané hodnoty tlaku pár P_{mer} , tlaku pár vypočítané z príslušnej rovnice P_{vyp} a relatívne odchýlky nameraných hodnôt od vypočítaných ΔP sú v tab. 1 až 6.

Tabuľka 1

Mono-*n*-propyléter monoetylén glykolu $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
148,7	730,9	737,8	−0,9	114,5	238,9	237,3	+0,7
138,7	538,5	541,2	−0,5	103,6	158,3	157,5	+0,5
128,3	385,3	385,0	+0,1	88,9	86,1	86,6	−0,6
123,8	334,1	330,2	+1,1	77,1	51,2	51,5	−0,6

Tabuľka 2

Mono-*n*-butyléter monoetylén glykolu $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
170,2	737,6 ₅	749,8	−1,6	130,9	217,0	215,7	+0,6
147,9	380,0	381,6	−0,2	120,9	150,7	150,2	−0,3
147,6	376,3	378,0	−0,4	107,9	90,3	90,9	−0,7
146,4	369,8	363,7	+1,6	92,6	47,5	47,8	−0,6
134,0	242,7	240,3	+1,0				

Hodnoty konštánt A a B Calingaert-Davisovej rovnice a normálne body varu meraných látok sú uvedené v tab. 7. Pre úplnosť sú uvedené aj konštanty a body varu monometyléteri a monoetyléteri monoetylén glykolu, ktoré

Tabuľka 3

Monoizopropyléter monoetylglýkolu $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
140,6	736,2	738,9	-0,4	99,4	179,7 ₅	180,1	-0,2
126,5	473,6	472,9	+0,2	84,1	96,7	97,0	-0,3
116,3	335,2	334,7	+0,2	67,6	46,3	46,3 ₅	-0,0
99,5 ₅	182,3	181,1	+0,7				

Tabuľka 4

Monoizobutyléter monoetylglýkolu $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
159,0	744,1	747,2	-0,4	117,4	189,0	188,1	+0,4
151,9	602,4	603,1	-0,1	99,6	94,6	93,8	+0,9
142,9	454,3	454,4	-0,0	80,5	40,6	40,6	0,0
132,6	322,9	323,0	-0,0	71,3	26,0	26,2	-0,8

Tabuľka 5

Monometyléter dietylglýkolu $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
193,0	742,1	746,2	-0,6	137,8	129,1	128,3	+0,6
181,2	543,4	532,9	+2,9	120,4	65,3	65,6	-0,5
172,2	411,6	415,6	-1,0	119,6	63,7	63,5	+0,3
158,7	262,7	265,0	-1,2	112,3	47,0	46,9	+0,2

Tabuľka 6

Acetát monoetylglýkolmonometyléteru $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$

t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %	t °C	P_{mer} mm Hg	P_{vyp} mm Hg	ΔP %
144,0	743,6	748,1	-0,6	93,3	134,1	133,0	+0,8
123,9	397,1	400,2	-0,8	93,1	132,0	131,9	+0,1
119,1	342,8	341,0	+0,5	86,5	100,8	101,1	-0,3
111,7	268,2	264,1	+1,5	80,9	78,9	80,0	-1,4
97,6 ₅	156,9	157,5	-0,4	70,0	49,6	49,4	+0,4

Tabuľka 7

Názov preparátu	Konštanty Calingaert-Davisovej rovnice		Normálny bod varu °C	Literatúra
	A	B		
monometyléter monoetylén glykolu	7,7085	1711,2	123,4	[4]
monometyléter monoetylén glykolu	7,5161	1643,4	124,5	[5]
monoetyléter monoetylén glykolu	7,8191	1801,9	134,9	[4]
monoetyléter monoetylén glykolu	—	—	135,1	[5]
monoetyléter monoetylén glykolu	—	—	135 ± 0,7	[6]
mono- <i>n</i> -propyléter monoetylén glykolu	7,8293	1878,9	149,7	—
mono- <i>n</i> -butyléter monoetylén glykolu	7,8448	1988,9	170,7	—
mono- <i>n</i> -butyléter monoetylén glykolu	—	—	171,25	[5]
monoizopropyléter monoetylén glykolu	7,7718	1817,1	141,5	—
monoizobutyléter monoetylén glykolu	7,8748	1945,5	159,9	—
monometyléter dietylénglykolu	7,9685	2155,4	193,7	—
monometyléter dietylénglykolu	—	—	194,2	[5]
monoetyléter dietylénglykolu	8,0949*	2253,6*	201,9	[5]
monobutyléter dietylénglykolu	—	—	230,4	[5]
acetát monoetylén glykolmonometyléteru	7,6583	1789,3	144,5	—
acetát monoetylén glykolmonometyléteru	—	—	144,5	[5]

* Normálny bod varu vypočítaný pomocou uvedených konštánt je 202,2 °C.

namerali J. Pick, V. Fried, E. Hála a O. Vilím [4] na preparátoch vyrobených v našom ústave. Ďalej sú uvedené konštanty *A* a *B* pre monometyléter monoetylén glykolu a monometyléter dietylénglykolu, ktoré sme vypočítali z údajov uvedených v [5].

Súhrn

Bol nameraný tlak pár mono-*n*-propyléteru, mono-*n*-butyléteru, monoizopropyléteru a monoizobutyléteru monoetylén glykolu, monometyléteru dietylénglykolu a acetátu monoetylén glykolmonometyléteru v rozmedzí tlakov asi od 40 do 740 mm Hg. Experimentálne výsledky boli vyjadrené pomocou Calingaert—Davisovej rovnice

$$\log P = A - \frac{B}{t + 230},$$

kde *P* = tlak pár v mm Hg, *t* = teplota v °C. Konštanty *A* a *B*, vypočítané metódou najmenších štvorcov, sú uvedené v tab. 7. Priemerné odchýlky vypočítaných hodnôt od nameraných sú približne ± 0,5 %.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ (II)
ДАВЛЕНИЕ ПАРА АЛКОКСИЭТАНОЛОВ
И ДРУГИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

И. ДИКИЙ, М. ШЕПРАКОВА, И. ПАУЛЕХ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

Было измерено давление пара моно-*n*-пропилэфира, моно-*n*-бутилэфира, моно*изо*-пропилэфира и моно*изобутил*эфира моноэтиленгликола, монометилэфира диэтиленгликола и ацетата моноэтиленгликоломонометилэфира в интервале давлений приблизительно от 40 до 740 mm Hg. Экспериментальные результаты были выражены с помощью Келлингерт—Дейвисового уравнения

$$\log P = A - \frac{B}{t + 230},$$

где P обозначает давление пара в mm Hg, t температуру в °C. Константы A и B исчислены методом наименьших квадратов, приведены в табл. 7. Средние отклонения исчисленных величин от измеренных составляют около $\pm 0,5\%$.

Поступило в редакцию 10. 11. 1956 г.

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES ÄTHYLENGLYKOLS
UND SEINER DERIVATE (II)
DAMPFTENSIONEN VON ALKOXYÄTHANOLEN UND ANDEREN
DERIVATEN DES ÄTHYLENGLYKOLS

J. DYKYJ, M. ŠEPRÁKOVÁ, J. PAULECH

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

Es wurde die Dampftension des Mono-*n*-propyläthers, Mono-*n*-butyläthers, Mono*isopropyl*äthers und Mono*isobutyl*äthers des Monoäthylenglykols, Monomethyläthers des Diäthylenglykols und des Acetats des Monoäthylenglykolmonomethyläthers gemessen, u. zw. im Bereich der Drücke von 40 bis 740 mm Hg. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Gleichung von Calingaert—Davis ausgedrückt:

$$\log P = A - \frac{B}{t + 230},$$

worin P die Dampftension in mm Hg und t die Temperatur in °C bedeutet. Die Konstanten A und B , die durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden, sind in Tab. 7 angeführt. Die durchschnittlichen Abweichungen der berechneten Werte von den gemessenen bewegen sich um $\pm 0,5\%$.

In die Redaktion eingelangt den 10. 11. 1956

LITERATÚRA

1. Paulech J., Chem. Průmysl 5, 392 (1955). — 2. Vilím O., Hála E., Fried V., Pick J., Chem. Listy 47, 1663 (1953). — 3. Calingaert G., Davis D. S., Ind. Eng. Chem. 17, 1287 (1925). — 4. Pick J., Fried V., Hála E., Vilím O., Chem. Listy 49, 1720 (1955). — 5. Carbide and Carbon Chemical Corporation, New York; cit. podľa: Marsden C., *Solvents and Allied Substances*, London 1954, 181, 277. — 6. Baker E. M., Huguét R. O., Michalowski S. S., Ind. Eng. Chem. 31, 1260 (1939).

Došlo do redakcie 10. 11. 1956