

Beziehungen der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten.

Von W. HERZ.

Bei den Untersuchungen über empirische Regelmäßigkeiten bei nahezu übereinstimmenden Zuständen, die zum Teil gemeinsam mit R. LORENZ ausgeführt wurden, konnte bei einer Reihe verschiedener Eigenschaften nachgewiesen werden, daß sich die Quotienten aus den zu gleichen Bruchteilen der kritischen Temperatur gehörenden Eigenschaftswerten von Flüssigkeiten konstant erweisen. Im folgenden wird diese Prüfung auch auf die spezifischen Wärmen ausgedehnt, wobei es erforderlich ist, die spezifischen Wärmen über ein ganzes Temperaturintervall des flüssigen Zustandes zu kennen. Das ausführlichste Material in diesem Sinne enthält wohl die nun schon einige Dezennien zurückliegende Abhandlung von R. SCHIFF¹⁾. Bei den spezifischen Wärmen von Estern hat SCHIFF bereits — wenn auch vielleicht nicht in sehr anschaulicher Form — Betrachtungen über die Regel der übereinstimmenden Zustände angestellt, doch lassen sich seine Angaben in viel ausgedehnterem Maße noch weiter in verschiedener Hinsicht verwerten.

SCHIFF konnte experimentell feststellen, daß die Temperaturabhängigkeit der wahren spezifischen Wärme s über ein Temperaturgebiet, das etwa von Zimmertemperatur bis zum Siedepunkte geht, sich durch eine einfache zweikonstantige Formel wiedergeben läßt:

$$s = a + bt,$$

wo t die Celsius-temperatur und a und b Konstanten sind, die für eine Reihe von Verbindungen den gleichen Wert haben. Die Formel von SCHIFF stellt natürlich nur eine für das geschilderte Temperaturgebiet gültige Interpolationsformel dar; denn würde man danach die spezifische Wärme für extreme Temperaturen wie den absoluten Nullpunkt berechnen wollen, so käme man zu unmöglichen Ergebnissen. Nach SCHIFF lautet z. B. die Interpolationsformel für den Isoamylalkohol

$$s = 0,5012 + 0,0027 t,$$

was bei -273° zu dem Werte der spezifischen Wärme $-0,2359$

¹⁾ *Lieb. Ann.* **234** (1886), 300; *Z. f. phys. Chem.* **1** (1887), 376.

führt. Man darf also die SCHIFFSchen Formeln nur im Rahmen der Temperaturen benutzen, für den ihre Gültigkeit experimentell erwiesen ist; innerhalb dieses Gebietes sind aber zuverlässige Werte zu erhalten.

Das genannte Temperaturintervall liegt etwa zwischen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ der absolut gezählten kritischen Temperaturen T_k der meisten untersuchten Flüssigkeiten, und daher habe ich für diese beiden Temperaturen nach den SCHIFFSchen Formeln die spezifischen Wärmen ($s_{1/2, T_k}$ und $s_{2/3, T_k}$) berechnet und die folgende Tabelle erhalten:

	$s_{1/2, T_k}$	$s_{2/3, T_k}$	Quot.		$s_{1/2, T_k}$	$s_{2/3, T_k}$	Quot.
Äthylacetat . . .	0,5083	0,4316	0,849	Phenetol	0,5650	0,4722	0,836
Benzol	0,4892	0,3915	0,800	Essigsäure	0,6190	0,4785	0,773
Tolnol	0,5115	0,4082	0,798	Propionsäure . . .	0,6354	0,4908	0,772
m-Xylol	0,5811	0,4280	0,796	Buttersäure	0,6503	0,5020	0,772
Äthylbenzol . . .	0,5389	0,4812	0,800	i-Buttersäure . . .	0,6240	0,4800	0,769
Mesitylen	0,5556	0,4437	0,799	Valeriansäure . . .	0,6648	0,5102	0,768
Pseudocumol . . .	0,5691	0,4493	0,798	i-Amylalkohol . . .	0,8131	0,5508	0,677
Propylbenzol . . .	0,5594	0,4473	0,800	Anilin	0,6055	0,5240	0,865
Cymol	0,5729	0,4585	0,800	Dimethylanilin . .	0,5723	0,4669	0,816
Anisol	0,5378	0,4465	0,830	Chlorbenzol . . .	0,4086	0,3307	0,809

Man sieht, daß eine angenäherte Konstanz der Quotienten vorhanden ist; doch ist dabei die Bemerkung notwendig, daß es sich bei dieser Prüfung um Flüssigkeiten handelt, deren spezifische Wärmen und kritische Temperaturen nicht allzu verschieden sind, so daß eine Kontrollierung des Resultates durch ein erweitertes Material sehr erwünscht wäre. Bei Verbindungen von ganz anderem Typus und ganz anderen Anzahlen von Atomen in der Molekel waren andere Verhältnisse wohl möglich.

Die SCHIFFSchen Formeln können auch benutzt werden, um die spezifischen Molwärmen organischer Verbindungen zu vergleichen. Darüber liegt bereits eine ältere Untersuchung von REIS¹⁾ vor; aber einerseits ist von SCHIFF die Zuverlässigkeit der REISSchen Messungen beanstandet worden, und andererseits hat REIS die Molwärmen aus den mittleren spezifischen Wärmen zwischen 20° und der Siedetemperatur berechnet. Mit Recht hat bereits OSTWALD in seinem Handbuch auf die Willkürlichkeit dieser Temperaturwahl hingewiesen. Einwandfrei ist der Vergleich der spezifischen Molwärmen bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperatur, und man kann nach SCHIFF für verschiedene Reihen von Verbindungen die spezifischen Molwärmen M_s bei $\frac{2}{3}$ der kritischen Temperatur berechnen.

¹⁾ Ann. Phys. 13 (1881), 447.

	$s_{1/2} T_k$	$M s_{1/2} T_k$	Δ		$s_{1/2} T_k$	$M s_{1/2} T_k$	Δ
Äthylacetat . . .	0,5083	44,77	8,49 8,67 7,78	Propylbutyrat	0,5532	72,00	10,07
„ propionat . . .	0,5216	53,26		i-Butyl „	0,5600	80,73	8,78
„ butyrat . . .	0,5333	61,93		i-Amyl „	0,5643	89,27	8,54
„ valerat . . .	0,5357	69,71		Benzol	0,4892	88,19	8,92 10,08 10,02
Propylformiat . .	0,5169	45,53	7,92 8,32 10,23	Toluol	0,5115	47,11	
„ acetat . . .	0,5235	53,45		Äthylbenzol . . .	0,5389	57,19	
„ propionat . . .	0,5319	61,77		Propyl „ . . .	0,5594	67,21	
„ butyrat . . .	0,5332	72,00		Essigsäure . . .	0,6190	37,16	9,90 10,22 10,55
i-Butylformiat . .	0,5247	53,57	8,05 9,75 9,86 8,77	Propionsäure . . .	0,6354	47,06	
„ acetat . . .	0,5306	61,82		Buttersäure . . .	0,6503	57,28	
„ propionat . . .	0,5484	71,37		Valeriansäure . . .	0,6643	67,33	
„ butyrat . . .	0,5600	80,73		Methylphenat . . .	0,5378	66,74	11,30
„ valerat . . .	0,5658	89,50		Äthyl „	0,5650	78,04	
Methylbutyrat . .	0,5266	53,77	8,16 10,07	Anilin	0,6055	56,37	
Äthyl „	0,5333	61,93		Dimethylanilin . .	0,5723	69,33	2,6,48

Innerhalb jeder homologen Reihe steigen die spezifischen und die spezifischen Molwärmen mit wachsendem Molekelgewicht, und zwar entspricht dem Eintritt von CH_2 in die Molekel eine Vermehrung um etwa 9 in der Molwärme, doch sind auch nicht unerhebliche Abweichungen von diesem Durchschnittswerte vorhanden. Am auffälligsten verhalten sich dabei Anilin-Dimethylanilin, wo die Differenz der Molwärmen verhältnismäßig sehr klein ist und die spezifischen Wärmen sogar mit steigendem Molekelgewicht fallen.

Da ich vermutete, daß vielleicht einige dieser Unregelmäßigkeiten auf Fehler in der Bestimmung der kritischen Temperaturen beruhen könnten, und zur Vermehrung des Materiales habe ich noch die Molwärmen bei den normalen Siedetemperaturen berechnet, die bekanntlich annähernd als übereinstimmende Temperaturen gelten können. Die Abweichungen der Siedepunkte von genau gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen werden durch die exaktere Festlegung des Siedepunktes in manchen Fällen sicher ausgeglichen. In der nachfolgenden Tabelle ist t der Siedepunkt unter 760 mm Druck in gewöhnlicher Zählung, s die dazu gehörige spezifische Wärme und $M s$ die Siedepunktsmolwärme.

	t	s	$M s$	Δ
Isobutylformiat . .	98	0,5278	53,89	9,35 9,93
Isobutylacetat . . .	117	0,5446	63,24	
Isobutylpropionat . .	137	0,5622	73,17	10,42 9,79
Isobutylbutyrat . . .	157	0,5798	83,59	
Isobutylvalerat . . .	169	0,5903	93,38	

	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>Ms</i>	<i>d</i>
Methylpropionat . .	80	0,5120	45,10	8,88
Äthylpropionat . .	99	0,5287	53,98	9,57
Propylpropionat . .	123	0,5498	63,85	
Propylformiat . . .	81	0,5129	45,18	9,08
Propylacetat . . .	102	0,5314	54,26	9,59
Propylpropionat . .	123	0,5498	63,85	10,11
Propylbutyrat . . .	144	0,5683	73,96	9,50
Propylvalerat . . .	156	0,5789	83,46	
Methylbenzoat . . .	200	0,5130	69,82	10,20
Äthylbenzoat . . .	212	0,5330	80,02	11,08
Propylbenzoat . . .	230	0,5555	91,10	
Methylphenat . . .	155	0,5387	58,23	9,77
Methyl- <i>p</i> -cresolat .	176	0,5568	68,00	11,25
Methylxylenat . . .	192	0,5821	79,25	
Methylphenat	155	0,5387	58,23	12,20
Äthylphenat	172	0,5767	70,43	10,19
Propylphenat	190	0,5922	80,62	
Methyl- <i>p</i> -cresolat .	176	0,5568	68,00	12,75
Äthyl- <i>p</i> -cresolat .	191	0,5931	80,75	
Benzol	80	0,4668	36,45	9,53
Toluol	111	0,4992	45,98	10,66
Äthybenzol	135	0,5337	56,64	11,08
Propylbenzol	157	0,5637	67,72	
Ameisensäure	101	0,5682	26,15	10,55
Essigsäure	118	0,6113	36,70	10,99
Propionsäure	141	0,6439	47,69	11,65
Buttersäure	162	0,6737	59,34	
Methylchloracetat .	130	0,4241	46,02	8,47
Äthylchloracetat .	144	0,4447	54,49	9,46
Propylchloracetat .	162	0,4683	63,95	
Methyltrichloracetat	152	0,3170	56,23	9,11
Äthyltrichloracetat	167	0,3413	65,34	8,69
Propyltrichloracetat	187	0,3603	74,03	
Allylacetat	104	0,5220	52,25	9,61
Allylpropionat . . .	124	0,5421	61,86	9,74
Allylbutyrat	143	0,5588	71,60	9,34
Allylvalerat	155	0,5694	80,94	
Äthylloxalat	185	0,5420	79,19	8,98
Äthylmalonat	198	0,5506	88,17	13,24
Äthylsuccinat	217	0,5823	101,41	
Propyloxalat	215	0,5618	97,84	9,61
Propylmalonat	229	0,5710	107,45	14,29
Propylsuccinat	247	0,6021	121,74	
Anilin	183	0,5987	55,74	9,52
o-Toluidin	198	0,6092	65,26	
Anilin	183	0,5987	55,74	2· 7,34
Dimethylanilin . . .	195	0,5812 (?)	70,41	2· 12,08
Diäthylanilin	217	0,6339	94,57	

In homologen Reihen steigen die Siedepunktsmolwärmen mit wachsendem Molekelgewicht für jedes eintretende CH_2 um rund 10; doch treten vereinzelt auch erheblich höhere und niedrigere Werte auf.

Interessant ist auch eine Zusammenstellung der Siedepunktsmolwärmen isomerer Verbindungen.

	<i>t</i>	<i>M s</i>		<i>t</i>	<i>M s</i>
Äthylbutyrat	119	63,44	Propylbenzol	157	67,72
Propylpropionat	123	63,85	Mesitylen	163	67,63
Propylbutyrat	144	73,96	<i>n</i> -Buttersäure	162	59,34
Propylisobutyrat	134	72,82	<i>i</i> -Buttersäure	153	57,44
Propylvalerat	156	83,46	Chlortoluol	159	54,88
<i>i</i> -Butylbutyrat	157	83,59	Benzylchlorid	183	57,95
Äthylbenzol	135	56,64	Buttersäure	162	59,34
<i>m</i> -Xylol	140	56,18	Methylpropionat	80	45,10
<i>p</i> -Xylol	138	55,96	Propylformiat	81	45,18

Solange es sich um chemisch verwandte Stoffe handelt, liegen die Molwärmen nahe beieinander, und zwar entsprechen sich vielfach höherer Siedepunkt und größere Molwärme. Bei Isomeren verschiedenen Charakters — wie in dem letzten Beispiele — werden die Unterschiede in den Molwärmen aber recht beträchtlich.

Der Eintritt eines Chloratoms an Stelle eines Wasserstoffatoms vermehrt die Siedepunktsmolwärme in ziemlich regelmäßiger Weise.

	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>M s</i>	<i>Δ</i>
Benzol	80	0,4668	36,45	8,08
Chlorbenzol	131	0,3957	44,53	
Toluol	111	0,4992	45,98	8,90
Chlortoluol	159	0,4337	54,88	
Toluol	111	0,4992	45,98	11,96
Benzylchlorid	183	0,4579	57,94	
Äthylacetat	77	0,5094	44,87	9,62
Äthylchloracetat	144	0,4447	54,49	

Der Eintritt weiterer Chloratome erhöht die Molwärme, aber in geringerem Maße:

	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>M s</i>	<i>Δ</i>
Äthylchloracetat	144	0,4447	54,49	5,29
Äthylchloracetat	156	0,3808	59,78	
Äthyltrichloracetat	167	0,3413	65,34	5,56

Schließlich kann man noch den erniedrigenden Einfluß einer doppelten Bindung feststellen.

	<i>Ms</i>		<i>Ms</i>
Allylacetat	52,25	Allylbutyrat	71,60
Propylacetat	54,26	Propylbutyrat	73,96
Allylpropionat	61,86	Allylvalerat	80,94
Propylpropionat	68,85	Propylvalerat	88,46

Mögen die hier angeführten Regeln im Einzelnen auch nicht viel Neues bieten, so ist doch mit diesen Angaben eine alte Forderung von OSTWALD (Handbuch I, 586, 2. Aufl.) erfüllt, indem die Molwärmen bei übereinstimmenden Temperaturen (zwei Drittel der kritischen Temperaturen oder den Siedepunkten) verglichen und zur chemischen Konstitution in Beziehung gesetzt sind.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung, Universität, den 28. September 1922.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1922.