Über das Verhältnis von Siedepunkt zu kritischer Temperatur.

Von W. HERZ.

Unmittelbar nach dem Erscheinen meiner letzten Abhandlung über die Regel von GULDBERG¹ hatte Herr PH. A. GUYE die Freundlichkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß er etwa gleichzeitig² mit GULDBERG dieselbe Beziehung — der Siedepunkt bei Atmosphärendruck ist etwa zwei Drittel der kritischen Temperatur³ — ausgesprochen hat; man wird also gut tun, diese Gesetzmäßigkeit als die Regel von GULDBERG-GUYE zu bezeichnen.

In seiner erwähnten Abhandlung hebt GUYE weiterhin hervor, daß der Siedepunkt im luftleeren Raume (oder korrekter bei Drucken zwischen 10 und 20 mm) die Hälfte der kritischen Temperatur beträgt. Im folgenden habe ich diese zweite GUYESche Regel für einige homologe Reihen organischer Verbindungen zusammengestellt:

Hexan	T^4 bei 14.10 mm =	253 °	$T_K^5 =$ 507.8 °	$T : T_K =$ 0.498
Heptan	11.45	273 °	539.85 °	0.505
Oktan	10.45	293 °	569.2 °	0.515
Dekan	11.7	318 °	603.4 °	0.526
Methylalkohol .	15.5	263 °	513 °	0.513
Äthylalkohol .	15.49	275.9 °	516.6 °	0.535
Propylalkohol .	15.2	293 °	536.7 °	0.545
Butylalkohol .	15	309.9 °	560.1 °	0.552
Essigsäure . .	11.73	293 °	594.5 °	0.493
Propionsäure .	12.2	318 °	610.6 °	0.520
Buttersäure . .	10.2	338 °	627.74 °	0.539
Baldriansäure .	12.7	358 °	651.87 °	0.550
Äthylformiat .	22.50	253 °	508.3 °	0.498
Propylformiat .	21.40	273 °	537.85 °	0.507
Methylacetat .	19.05	253 °	506.7 °	0.499
Äthylacetat . .	24.3	273 °	523.1 °	0.522
Propylacetat . .	13.9	283 °	549.2 °	0.516*
Methylpropionat	11.55	263 °	530.4 °	0.495
Äthylpropionat .	8.30	273 °	545.9 °	0.500

¹ Z. anorg. Chem. 95 (1916), 253.

² GULDBERG, Z. physikal. Chem. 5 (1890), 374; GUYE, Bull. Soc. chim. de France [3] 4 (1890), 262.

³ In dieser Abhandlung werden alle Temperaturen vom absoluten Nullpunkt an gezählt.

⁴ Siedepunkt.

⁵ Kritische Temperatur.

Methylacetat . .	T bei 19.05 mm = 253 °	$T_K = 506.7$ °	$T : T_K = 0.499$
Methylpropionat	21.9	273 °	530.4 °
Methylbutyrat .	24.55	293 °	554.3 °
Benzol	14.83	263 °	561.5 °
Toluol	16.80	287.3 °	593.6 °
Anilin	10	342.2 °	698.65 °
Methylanilin . .	10	352.2 °	701.6 °
Dimethylanilin .	10	346.1 °	687.45 °
Anilin	10	342.2 °	698.65 °
Methylanilin . .	10	352.2 °	701.6 °
Äthylanilin . .	10	356.8 °	698.4 °

Die Werte $T : T_K$ beweisen nicht nur die Richtigkeit der zweiten GUYESchen Regel sondern zeigen auch, daß die Quotienten in homologen Reihen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ansteigen, ganz entsprechend wie ich es in meiner anfangs zitierten Abhandlung auch für die GULDBERG-GUYESche Regel gefunden habe; es nehmen also die Siedetemperaturen bei 10 bis 20 mm Druck ebenfalls schneller zu als die kritischen Temperaturen.

Nachdem festgestellt ist, daß das Verhältnis Siedepunkt bei normalem Druck zur kritischen Temperatur für alle Flüssigkeiten einen konstanten Wert besitzt ebenso wie das Verhältnis Siedepunkt bei 10 bis 20 mm zur kritischen Temperatur, ist nach der Regel von RAMSAY und YOUNG¹ anzunehmen, daß auch das Verhältnis des Siedepunktes bei irgendeinem anderen Drucke zur kritischen Temperatur für alle Stoffe einen bestimmten Wert haben wird.

¹ *Phil. Mag.* [5] 20, 515, 21, 33, 135, 22, 32; *Z. physikal. Chem.* 1 (1887) 249.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 13. Juni 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juni 1916.