Zur Kenntnis der Siedepunktverhältnisse.

Von RICHARD LORENZ und W. HERZ.

Vor einiger Zeit haben wir beide¹⁾ unabhängig voneinander auf Siedepunktregelmäßigkeiten hingewiesen, wie sie zuerst in der bekannten Regel von GULDBERG-GUYE zum Ausdruck gekommen sind. Die Tatsache, daß sich seitdem eine ganze Anzahl von Forschern²⁾ mit ähnlichen Betrachtungen befaßt haben, gibt uns Gelegenheit, gemeinsam einen weiteren Beitrag über die Siedepunktverhältnisse zu veröffentlichen.

Die Regel von GULDBERG-GUYE besagt, daß das Verhältnis des normalen Siedepunktes in absoluter Zählung zur ebenso gezählten kritischen Temperatur etwa zwei Drittel beträgt. Bei einem Briefwechsel zwischen uns wurde von R. LORENZ die Frage aufgeworfen, ob nicht vielleicht in der Skala der übereinstimmenden Temperaturen ein besserer Punkt herausgearbeitet werden könnte, als es der Siedepunkt ist, der bei verschiedenen Stoffen natürlich ganz verschiedenen Bruchteilen des kritischen Druckes entspricht. Es lag nahe, einen Vergleich der Siedetemperaturen bei gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes durchzuführen, und W. HERZ war in der Lage, aus seinen Berechnungen derartige Zusammenstellungen sofort zu liefern.

In den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTHschen Tabellen sind zahlreiche Dampfdruckkurven angegeben, welche es gestatten, die zu gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes gehörigen Siedetemperaturen zu interpolieren, und so entstand die nachfolgende Tafel, in der T_{s1} den Siedepunkt beim Druck von 1 Atmosphäre bedeutet und wobei gleichzeitig angegeben ist, welchen Bruchteil des kritischen Druckes p_k eine Atmosphäre bedeutet. Unter T_{s2} stehen die Siedepunkte derselben Flüssigkeiten bei $\frac{1}{33}$ des kritischen Druckes und unter T_{s3} die Siedetemperaturen für $\frac{1}{50}$ des kritischen Druckes. In Klammern

¹⁾ W. HERZ, diese Zeitschrift 94, 1; 95, 253; 96, 289. R. LORENZ, ebenda 103, 253.

²⁾ JORISSEN, ebenda 104, 157; VAN LAAR, ebenda 104, 91 ff; VAN LIEMPT, ebenda 111, 280; WALDEN, ebenda 112, 225.

Tabelle 1.
(Alle Temperaturangaben sind in absoluter Zählung ausgedrückt.)

	T_{s1} (bei 1 Atm.)	T_{s2} (bei $1/_{ss}$ p_k)	T_{s3} (bei $1/_{50}$ p_k)	T_k	$\frac{T_{s1}}{T_k}$	$\frac{T_{s2}}{T_k}$	$\frac{T_{s3}}{T_k}$
Pentan	308,7 (1 Atm. = $1/_{32,04}$ p_k)	308,7 (1,00 Atm.)	297,6 (0,668 Atm.)	470,2	0,656	0,656	0,656
Hexan	341,8 "	338,2 (0,897 "	326,0 (0,592 "	507,8	0,678	0,666	0,642
Heptan	371,3 "	364,4 (0,814 "	351,6 (0,588 "	539,85	0,688	0,675	0,651
Okтан	398,3 "	388,2 (0,747 "	374,5 (0,493 "	569,2	0,699	0,682	0,658
Methylformiat	304,6 "	320,9 (1,79 "	309,0 (1,185 "	487,0	0,625	0,659	0,634
Äthylformiat	327,1 "	337,6 (1,42 "	325,3 (0,985 "	508,3	0,643	0,664	0,640
Propylformiat	353,9 "	359,9 (1,21 "	347,0 (0,802 "	537,85	0,658	0,669	0,645
Methylacetat	329,9 "	339,9 (1,40 "	327,6 (0,927 "	506,7	0,651	0,671	0,646
Äthylacetat	349,9 "	354,4 (1,15 "	342,0 (0,760 "	523,1	0,669	0,677	0,654
Propylacetat	374,4 "	374,4 (1,00 "	361,6 (0,664 "	549,2	0,682	0,682	0,658
Methylpropionat	352,5 "	358,1 (1,20 "	345,3 (0,790 "	530,4	0,664	0,675	0,652
Äthylpropionat	371,9 "	371,9 (1,00 "	359,1 (0,664 "	545,9	0,681	0,681	0,658
Benzol	353,2 "	365,6 (1,45 "	351,8 (0,958 "	561,5	0,629	0,651	0,626
Fluorbenzol	357,9 "	367,9 (1,35 "	354,4 (0,892 "	559,55	0,640	0,657	0,633
Chlorbenzol	404,8 "	416,2 (1,35 "	400,7 (0,892 "	632,2	0,640	0,658	0,634
Brombenzol	428,7 "	441,0 (1,35 "	424,4 (0,892 "	670,0	0,640	0,659	0,633
Jodbenzol	461,3 "	474,5 (1,35 "	456,5 (0,892 "	721,0	0,640	0,658	0,633
Disopropyl	330,9 "	328,5 (0,982 "	316,2 (0,615 "	500,35	0,661	0,658	0,632
Disobutyl	382,1 "	372,1 (0,744 "	358,6 (0,491 "	549,8	0,695	0,677	0,652
Äthyläther	307,1 "	297,1 (1,08 "	297,8 (0,712 "	466,8	0,657	0,663	0,638
Äthylehlorid	285,2 "	299,2 (1,64 "	287,2 (1,08 "	455,5	0,626	0,657	0,630
Chloroform	338,2 "	349,0 (1,66 "	335,8 (1,10 "	533	0,625	0,655	0,630
Methylalkohol	337,7 "	361,4 (2,38 "	349,1 (1,57 "	513	0,658	0,705	0,681
Äthylalkohol	351,1 "	368,2 (1,91 "	356,9 (1,26 "	516,1	0,680	0,713	0,691
Propylalkohol	369,9 "	381,6 (1,52 "	369,9 (1,00 "	536,7	0,690	0,711	0,690
Essigsäure	891,4 "	410,1 (1,73 "	395,6 (1,14 "	594,6	0,658	0,690	0,665
Stickstoff	77,38 "	77,74 (1,03 "	74,28 (0,68 "	127	0,609	0,612	0,585
Wasserstoff	20,41 "	17,92 (0,454 "	16,86 (0,30 "	32,2	0,634	0,556	0,529
Schwefelwasserstoff	212,8 "	230,8 (2,72 "	218,7 (1,8 "	373	0,570	0,619	0,586

sind daneben die diesen Bruchteilen zugehörigen Atmosphären angegeben. Die Reihe unter T_k liefert die kritischen Temperaturen, und die letzten drei Kolonnen zeigen die Quotienten dieser verschiedenen Siedetemperaturen und der kritischen Temperatur¹⁾ (s. Tabelle 1).

Bei einer oberflächlichen Betrachtung der Quotienten findet man, daß sie alle eine entschiedene Annäherung zur Konstanz zeigen, und man hat zunächst den Eindruck, daß es für die Genauigkeit der Verhältnisse gleichgültig ist, ob man die Siedetemperaturen bei 1 Atmosphäre, d. h. ungleichen Bruchteilen des kritischen Druckes in Beziehung zur kritischen Temperatur setzt, oder ob man solche Siedetemperaturen wählt, die zu gleichen Druckbruchteilen gehören. Eine schärfere Auswertung aber lehrt doch wohl, daß die Verhältnisse genauer werden, wenn man die Siedepunkte bei gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes benutzt. Das zeigt die folgende Übersicht.

$T_{s1} : T_k$.				$T_{s2} : T_k$.			
Höchster Wert 0,699.				Höchster Wert 0,713.			
Tiefster Wert 0,570.				Tiefster Wert 0,556.			
Zwischen 0,560 und 0,579	1 Fall			Zwischen 0,556 und 0,579	1 Fall		
„ 0,580 „ 0,599	0 „			„ 0,580 „ 0,599	0 „		
„ 0,600 „ 0,619	1 „			„ 0,600 „ 0,619	2 Fälle		
„ 0,620 „ 0,639	5 Fälle			„ 0,620 „ 0,639	0 „		
„ 0,640 „ 0,659	11 „			„ 0,640 „ 0,659	10 „		
„ 0,660 „ 0,679	4 „			„ 0,660 „ 0,679	9 „		
„ 0,680 „ 0,699	7 „			„ 0,680 „ 0,699	4 „		
				„ 0,700 „ 0,713	3 „		
Zwischen 0,620 und 0,659				Zwischen 0,640 und 0,679			
16 Fälle von 29.				19 Fälle von 29.			
$T_{s3} : T_k$.							
Höchster Wert 0,691.							
Tiefster Wert 0,523.							
Zwischen 0,520 und 0,539	1 Fall						
„ 0,540 „ 0,559	0 „						
„ 0,560 „ 0,579	0 „						
„ 0,580 „ 0,599	2 Fälle						
„ 0,600 „ 0,619	0 „						
„ 0,620 „ 0,639	11 „						
„ 0,640 „ 0,659	11 „						
„ 0,660 „ 0,679	1 Fall						
„ 0,680 „ 0,691	3 Fälle						
Zwischen 0,620 und 659							
22 Fälle von 29.							

¹⁾ In homologen Reihen organischer Verbindungen steigen die Quotienten mit wachsendem Kohlenstoffgehalt.

Hier sind vom höchsten bis zum niedrigsten Quotientenwert immer in Abständen von 0,02 die Anzahlen der in jeden Abstand hineinfallenden Verhältnisse angegeben, und da zeigt sich, daß bei den normalen Siedepunkten innerhalb einer Differenz von 0,04 16 von den angeführten 29 Beobachtungen liegen, während in einen entsprechend großen Zwischenraum beim Vergleiche $T_{s,2}:T_k$ 19 und bei $T_{s,3}:T_k$ 22 Fälle kommen. Danach scheint also die Genauigkeit der konstanten Siedeverhältnisse am besten, wenn man die Siedetemperaturen bei $1/60$ des kritischen Druckes wählt. Allerdings ist die Gesamtdifferenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Quotienten bei den normalen Siedepunkten kleiner als in den beiden anderen Fällen; doch haben natürlich einzelne Daten bei dieser Bewertung kein so großes Gewicht. Außerdem ist hervorzuheben, daß die überwiegende Zahl der geprüften Beispiele aus dem Gebiete der organischen Verbindungen stammt, bei denen die kritischen Daten nicht allzu verschieden sind und wo zwischen diesen und anderen Eigenschaften nahe einfache Beziehungen bestehen.¹⁾ Es wäre möglich, daß die Ergebnisse anders ausfallen würden, wenn genügende Beobachtungen bei zahlreicheren anorganischen Verbindungen mit ganz anderen kritischen Konstanten vorlägen; jedenfalls zeigen die Quotienten bei den von uns angeführten drei anorganischen Fällen eine entschiedene Tendenz zu kleineren Werten.

Schließlich geben wir eine Tafel, in der die Siedepunkte bei gleichen Verhältnissen der kritischen Dichten zusammengestellt sind. d_k und T_k bedeuten kritische Dichte und kritische Temperatur. Der Siedepunkt T , welcher dem $2^{1/2}$ fachen der kritischen Dichte zugehört, ist durch Interpolation aus den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTHschen Tabellen ermittelt.

Tabelle 2.

	d_k	T_k	$2^{1/2} \cdot d_k$	T	$T : T_k$ ²⁾
Methylacetat	0,3252	506,7	0,8130	378,7	0,747
Methylpropionat	0,3124	530,4	0,7810	395,8	0,746
Methylbutyrat	0,3002	554,3	0,7505	416,4	0,752
Methylisobutyrat	0,3012	540,55	0,7530	403,6	0,746
Äthylacetat	0,3077	523,1	0,7692	392,4	0,750
Äthylpropionat	0,2965	545,9	0,7412	413	0,756
Propylformiat	0,3093	537,85	0,7732	398,6	0,741
Propylacetat	0,2957	549,2	0,7392	416,1	0,758

¹⁾ Vgl. z. B. W. HERZ, diese Zeitschrift 109, 293; 111, 52; 112, 278.

²⁾ Auch dieser Quotient wächst in homologen organischen Reihen — wenn auch nicht ausnahmslos — mit steigendem Molekelgewicht.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	d_k	T_k	$2^{1/2} \cdot d_k$	T	$T: T_k$
Methylalkohol	0,2722	513	0,6805	400,3	0,780
Äthylalkohol	0,2755	516,1	0,6887	395,8	0,767
Propylalkohol	0,2734	536,7	0,6835	416,0	0,775
Pentan	0,2323	470,2	0,5807	336,9	0,716
Hexan	0,2344	507,8	0,5860	368,6	0,725
Heptan	0,2341	539,85	0,5852	400,0	0,741
Oktan	0,2327	569,2	0,5817	428,6	0,753
Isopentan	0,2343	460,8	0,5857	325,1	0,705
Diisopropyl	0,2411	500,35	0,6027	354,1	0,707
Diisobutyl	0,2366	549,8	0,5915	463,75	0,844
Äthyläther	0,2625	466,8	0,6562	340,6	0,730
Essigsäure	0,3506	594,6	0,8765	437,7	0,736
Benzol	0,3045	561,5	0,7612	399,4	0,711
Fluorbenzol	0,3541	559,55	0,8852	400,1	0,715
Chlorbenzol	0,3654	632,2	0,9135	459,7	0,727
Brombenzol	0,4853	670,0	1,2132	487,5	0,728
Jodbenzol	0,5814	721,0	1,4535	525,3	0,729
Kohlenstofftetrachlorid	0,5576	556,15	1,3940	388,9	0,699
Sauerstoff	0,4299	155	1,0747	102,1	0,659
Schwefeldioxyd	0,52	430	1,30	321,6	0,748
Zinntetrachlorid	0,7419	591,7	1,8547	430,7	0,730

Die Quotienten $T: T_k$ zeigen gleichfalls eine Annäherung an einen konstanten Wert. Die Zahlen schwanken zwischen 0,844 und 0,659; doch liegen 18 von insgesamt 29 Fällen innerhalb 0,72 bis 0,76.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.

Breslau, Physikalisch - chemische Abteilung der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1920.