

## Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

**Vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle).**

(Eingegangen am 20. Mai 1918.)

Da alle meine berechneten sowie Jul. Thomsens experimentelle Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe für die Gasform, die meisten experimentellen Werte dagegen für den flüssigen oder festen Zustand der Substanzen gelten, so ist für die Verwertung dieser Daten, d. h. für die Vergleichung derselben mit den entsprechenden exp. Daten anderer Forscher, die angenäherte Kenntnis der molekularen latenten Dampfbildungswärme unbedingt notwendig.

Nun liegen, wie bekannt, sehr wenige exp. Daten der Dampfbildungswärme vor, und der einzige Weg ist deshalb, auf die Regel von Deprez und Trouton,

$$\frac{q}{T} = \text{konstant},$$

zurückzugreifen. Zu derselben Gesetzmäßigkeit ist auch van't Hoff durch theoretische Ableitung vom zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie gelangt, und aus seinen 9 Einzelwerten erhält man für die Konstante den Mittelwert **20,55 g-kal.**<sup>1)</sup> Ein anderer Mittelwert, **20,7 g-kal.**, von W. Kourbatoff soll für nicht assoziierte Flüssigkeiten mit höchstens 3—4 % Abweichungen vom Mittel gültig sein.<sup>2)</sup> Von der Gleichung:  $w_{\text{Dampf}} = q = 20,55 \cdot T$  bzw.  $20,7 \cdot T$  g-kal. will ich jetzt eine Gleichung ableiten, welche den angenäherten Wert in kg-Cal. gibt und so einfach ist, daß sie nötigenfalls für „Rechnung im Kopfe“ anwendbar ist.

1. Mit van't Hoff's Konstante **20,55 g-kal.**  $t$  = Siedetemperatur;  $T = t + 273^\circ$ .

<sup>1)</sup> Vorlesungen III, S. 50, Braunschweig 1900.

<sup>2)</sup> Compt. rend. du Congrès des Naturalistes et Médecins du Nord, à Helsingfors, III, S. 18 (1903).

Man schreibt (in kg-Cal.):

$$q = 0,02(T + x) = 0,02055 \cdot T, \quad (1)$$

woraus  $x = \frac{1}{2} \cdot 0,055(273 + t) = 7,5 + \frac{1}{2} \cdot 0,055 \cdot t$ ; wird dieser  $x$ -Wert in (1) eingesetzt, so erhält man:

$$q = 0,02 \cdot t + 5,6 + 0,00055 \cdot t. \quad (2)$$

2. Dieselbe Ableitung mit Kourbatoffs Konstante, 20,7 g-kal., gibt:

$$x = 9,6 + \frac{1}{2} \cdot 0,07 \cdot t \quad \text{bzw.}$$

$$q = 0,02 \cdot t + 5,65 + 0,0007 \cdot t. \quad (2a)$$

In der letzteren Gleichung (2a) findet man einen etwas höheren Wert (5,65 Cal.) für das konstante Glied. Ich wähle den niedrigeren Wert (5,6 Cal.) aus (2), um die „Rechnung im Kopfe“ zu erleichtern. Aus derselben Ursache wähle ich zum variablen Glied den höheren Wert aus (2a),  $0,0007 \cdot t$ . Die vereinfachte Gleichung würde dann sein (in kg-Cal.):

$$q = w_{\text{Dampf}} = 0,02 \cdot t + 5,6 + 0,0007 \cdot t. \quad (3)$$

Das dritte, variable Glied kann für Werte von  $t$  (numerisch)  $< 15^\circ$  vernachlässigt werden. Dagegen finde ich<sup>1)</sup> nötig, für einkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe rein empirisch ein viertes, negatives Glied,  $\frac{t - 80^\circ}{300}$ , einzuführen, wodurch die Gleichung endgültig lautet:

$$w_{\text{Dampf}} = 0,02 \cdot t + 5,6 + 0,0007 \cdot t - \frac{t - 80^\circ}{300} \quad (3a)$$

Ob etwa eine Korrektur auch für die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe erforderlich ist, läßt sich noch nicht sagen, da meines Wissens kein einziger exp. Wert zur Vergleichung und Beurteilung vorliegt.

Unter Anwendung der Rechnungsformel (3a) wurde, der bequemen Übersicht halber, die folgende Tabelle, welche jedenfalls nicht auf Vollständigkeit Anspruch macht, vorläufig ausgerechnet. Die exp. Werte für  $w_{\text{Dampf}}$  sind dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein-Roth (1912) entnommen. Die Abkürzungen der Experimentatoren-Namen sind: Y. = Young, V. = Vogel, B. = Berthelot, J. = Jahn, M. = Marshall, M. u. G. = Maberg u. Goldstein, W. = Wirtz, N. u. R. = Nagornow u. Rotinjanz, M. u. R. = Marshall und Ramsay, Sch. = Schiff, Br. = Brown, L. = Luginin, K. = Kourbatoff.

<sup>1)</sup> Auf Grund der exp. Daten.

Tabelle.

Ber. molekulare latente Dampfbildungswärme ( $q = w_{\text{Dampf}}$ ) einiger Kohlenwasserstoffe nach Trouton-van't Hoff-Kourbatoff.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt $t^{\circ}$	$q =$ $0,02 \cdot t$	Kalorien			Ber. $= w_{\text{Dampf}}$	Exp. $w_{\text{Dampf}}$
				+5,6	+0,0007 $\cdot t$	$t - 80^{\circ}$ 300		
Methan . . . . .	$\text{CH}_4$	164 (749)	3,28	5,6	-0,11	—	2,21	2,1 (ber.) <sup>2)</sup>
Äthan . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6$	84,1 (757)	1,68	5,6	-0,06	—	3,86	
Äthylen . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4$	102,7	2,05	5,6	-0,07	—	3,48	3,9 (ber.) <sup>2)</sup>
Acetylen . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_2$							
Propan . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_8$	44,5 (749)	0,89	5,6	-0,03	—	4,68	5,8 (ber.) <sup>2)</sup>
Propylen . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_6$	48,2	0,96	5,6	-0,03	—	4,61	
Cyclopropan . . . . .	"	35	0,70	5,6	-0,02	—	4,88	
Äthylen . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_4$	23,5	0,47	5,6	-0,02	—	5,11	
Allen . . . . .	"	32	0,64	5,6	-0,02	—	4,94	
n-Butan . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	+ 1	+0,02	5,6	—	—	5,62	7,6 (ber.) <sup>2)</sup>
Isobutan . . . . .	"	17	0,34	5,6	-0,01	—	5,25	
Butylen, symm. . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8$	+ 1	+0,02	5,6	—	—	5,62	
Isobutylen . . . . .	"	6	-0,12	5,6	—	—	5,48	
Methylcyclopropan . . . . .	"	+ 4,5 <sup>1)</sup>	+0,09	5,6	—	—	5,69	
Divinyl . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_6$	- 4,5	-0,09	5,6	—	—	5,51	
n-Pentan . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	+ 86,3	+0,73	5,6	+0,03	—	6,36	5,399 (0°) Y.; 6,188 (80°); 6,078 (40°) Y.
Dimethyläthylmethan . . . . .	"	+ 30,4	+0,61	5,6	+0,02	—	6,23	5,87 (30°) Y.; 6,397 (27-28°) W.
Tetramethylmethan . . . . .	"	+ 9	+0,18	5,6	—	—	5,78	
Amylen (n-Prop-äthylen) . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	+ 39,5	+0,79	5,6	+0,03	—	6,42	5,25 B.

Isopropyläthylen	$C_5H_{10}$	+	20,5	+0,41	5,6	+0,01	—	6,02	7,678 (0°) Y.; 6,84 (68°) M. u. G.; 6,82 M.; 6,819 (70°) Y.
Cyclopentan	"	+	50,5	+1,01	5,6	+0,04	—	6,65	
Methylcyclobutan	"	+	40,5	+0,81	5,6	+0,03	—	6,44	
Dimethylcyclopropan	"	+	21	+0,42	5,6	+0,01	—	6,03	
n-Hexan	$C_6H_{14}$	+	69	1,38	5,6	+0,05	—	7,03	
Dimethylpropylmethan	"		62	1,24	5,6	+0,04	—	6,88	6,708 (50°) Y.; 6,562 (60°) Y.
Dimethylisopropylmethan	"		58	1,16	5,6	+0,04	—	6,80	
Methyläthylmethan	"		64	1,28	5,6	0,04	—	6,92	
Trimethyläthylmethan	"		49,6	0,99	5,6	0,03	—	6,62	
Hexylen	$C_6H_{12}$		67	1,34	5,6	0,05	—	6,99	7,801 (0°) Y.
Cyclohexan	"		80,8	1,62	5,6	0,06	—	7,28	7,393 (80°) Y.; 7,94 (68—70°) M. u. G.
Methylcyclopentan	"		72	1,44	5,6	0,05	—	7,09	
Trimethylcyclopropan(1,2,3)	"		65,5	1,31	5,6	0,05	—	6,96	
Tetrahydrobenzol	$C_6H_{10}$		84	1,68	5,6	0,06	—	7,34	
Diallyl (Hexin)	"		59	1,18	5,6	0,04	—	6,82	
Dihydrobenzol	$C_6H_8$		81,5	1,63	5,6	0,06	—	7,29	
Dipropargyl	$C_6H_6$		86,5	1,78	5,6	0,06	—	7,39	7,25 (80,1°) W.; 7,29 (80,35°) Sch.; 7,35 (80,2°) M. u. R.
Dimethyldiacetylen	"		129,5	2,59	5,6	0,09	—	8,28	7,41 (98°) M. u. G.; 7,59 (100°) Y.; 7,79 (90°) Y.
Benzol	"		80,4	1,61	5,6	0,06	—	7,27	
n-Heptan	$C_7H_{16}$		98,5	1,97	5,6	0,07	—	7,64	
Cycloheptan	"		117	2,34	5,6	0,08	—	8,02	
Heptylen	$C_7H_{14}$		95	1,90	5,6	0,07	—	7,57	
Methylcyclohexan	"		103	2,06	5,6	0,07	—	7,73	
Dimethylcyclopentan(1,3)	"		91,3	1,83	5,6	0,06	—	7,49	7,50 (101°) N. u. R.; 7,43 (98°) M. u. G.
Cyclohepten	$C_7H_{12}$		114,5	2,29	5,6	0,08	—	7,97	7,95 (90—92°) M. u. G.
Toluol	$C_7H_8$		110	2,20	5,6	0,08	—	7,78	7,70 (110,8°) Sch.; 7,99 (110,8°) M. u. R.; 7,94 (110,2°) N. u. R.

1) Aschan, Chemie der alicycl. Verb., S. 268 (1905).

2) Schmelze + 3) Dampf. Stohmann, dies. Journ. [2] 49, 123 (1894).

Tabelle (Fortsetzung).

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt $t^{\circ}$	$q = 0,02 \cdot t$	Kalorien			Ber. $= w_{\text{Dampf}}$	Exp. $w_{\text{Dampf}}$
				+ 5,6	+ 0,0007 $\cdot t$	$t = 80^{\circ}$ 300		
n-Octan . . . . .	$C_8H_{18}$	125	2,50	5,6	0,09	—	8,19	8,15 (120°); 7,99 (180°) Y.; 8,12 (125°) M. u. G.
Diisobutyl . . . . .	"	108,5	2,17	5,6	0,08	—	7,85	7,78 (100°) Y.; 7,99 (90°) Y.
Dimethylcyclohexan (1,3) .	$C_8H_{18}$	119,5	2,39	5,6	0,08	—	8,07	8,0 (118–119°) M. u. G.
Octylen . . . . .	"	122,5	2,45	5,6	0,09	—	8,14	
Ortho-Xylol . . . . .	$C_8H_{10}$	142	2,84	5,6	0,10	0,21	8,33	8,75 (144,6°) N. u. R.
Meta- " . . . . .	"	139	2,78	5,6	0,10	0,20	8,28	8,30 (139,9°) Sch.; 8,78 (139,9°) N. u. R.; 8,78 (138,5°) M. u. R.
Para- " . . . . .	"	138	2,76	5,6	0,10	0,19	8,27	8,59 M. u. R.; 8,60 (138,5°) N. u. R.
Äthylbenzol . . . . .	"	136	2,72	5,6	0,10	0,19	8,23	8,14 (134,7°) Sch.
Styrol . . . . .	$C_8H_8$	140	2,80	5,6	0,10	0,20	8,30	
Phenylacetylen . . . . .	$C_8H_6$	140	2,80	5,6	0,10	0,20	8,30	
n-Nonan . . . . .	$C_9H_{20}$	149,5	2,99	5,6	0,10	—	8,69	
Hexahydrocumol . . . . .	$C_9H_{18}$	137	2,74	5,6	0,10	—	8,44	
Hexahydromesitylen . . . . .	"	138	2,76	5,6	0,10	—	8,46	
Nonylen . . . . .	"	140	2,80	5,6	0,10	—	8,50	
Hemellit (1,2,3) . . . . .	$C_9H_{12}$	175	3,50	5,6	0,12	0,32	8,90	
Pseudocumol (1,2,4) . . . . .	"	169,5	3,39	5,6	0,12	0,30	8,81	8,52 (168°) Sch.; 8,68 K.
Mesitylen (1,3,5) . . . . .	"	165	3,30	5,6	0,12	0,28	8,74	8,62 (162,7°) Sch.; 8,94 Br.
n-Propylbenzol . . . . .	"	159	3,18	5,6	0,11	0,26	8,68	8,62 (157,2°) Sch.
Cumol (Isopropylbenzol) . . . . .	"	158	3,06	5,6	0,11	0,24	8,58	
n-Decan . . . . .	$C_{10}H_{22}$	173	3,46	5,6	0,12	—	9,18	8,65 (159,45°) L.
Diamylen . . . . .	$(C_6H_{10})_2$	154,5	3,09	5,6	0,11	—	8,80	6,9 B.
Prehnitol (1,2,3,4) . . . . .	$C_{10}H_{14}$	204	4,08	5,6	0,14	0,41	9,41	
Isodnrol (1,2,3,5) . . . . .	"	195	3,90	5,6	0,14	0,38	9,26	
Durol (1,2,4,5) . . . . .	"	192	3,84	5,6	0,13	0,37	9,20	

m-Cymol(methylisopro-  
pyl-1,3) . . . . .  
p-Cymol(1,4) . . . . .  
n-Butylbenzol . . . . .  
Sek.-" . . . . .  
Iso-" . . . . .  
Tertiär-" . . . . .  
Pentamethylbenzol . . . . .  
n-Amylbenzol . . . . .  
Iso-" . . . . .  
Hexamethylbenzol . . . . .  
n-Heptylbenzol . . . . .  
n-Octylbenzol . . . . .  
Hexadecan . . . . .  
Pentaäthylbenzol . . . . .  
Hexäthylbenzol . . . . .  
Naphthalin . . . . .  
Diphenyl . . . . .  
Acenaphthen . . . . .  
Diphenylmethan . . . . .  
Dibenzyl . . . . .  
Stilben . . . . .  
Tolan . . . . .  
Anthracen . . . . .  
Phenanthren . . . . .  
Pyren . . . . .  
Reten . . . . .  
  
Chrysen . . . . .  
Triphenylmethan . . . . .  
Triphenylbenzol . . . . .

$C_{10}H_{14}$	175	3,50	5,6	0,12	-0,32	8,90
"	175	3,50	5,6	0,12	-0,32	8,90
"	180	3,60	5,6	0,13	-0,33	9,00
"	175	3,50	5,6	0,12	-0,32	8,90
"	171	3,42	5,6	0,12	-0,30	8,84
"	167	3,34	5,6	0,12	-0,29	8,77
"	231	4,62	5,6	0,16	-0,50	9,88
$C_{11}H_{16}$	202	4,04	5,6	0,14	-0,41	9,37
"	194	3,88	5,6	0,14	-0,38	9,24
"	265	5,30	5,6	0,19	-0,62	10,47
$C_{12}H_{18}$	263	5,26	5,6	0,18	-0,61	10,43
$C_{13}H_{20}$	288	5,76	5,6	0,20	—	11,56
$C_{14}H_{22}$	277	5,54	5,6	0,19	-0,66	10,67
$C_{16}H_{26}$	298	5,96	5,6	0,21	-0,73	11,04
$C_{18}H_{30}$	218,2	4,36	5,6	0,15	—	10,11
$C_{10}H_{16}$	254	5,08	5,6	0,18	—	10,86
$C_{12}H_{18}$	277,5	5,35	5,6	0,19	—	11,34
"	261,5	5,23	5,6	0,18	—	11,01
$C_{13}H_{20}$	284	5,68	5,6	0,20	—	11,48
$C_{14}H_{22}$	306,5	6,13	5,6	0,21	—	11,94
$C_{14}H_{20}$	ca. 360	ca. 7,20	5,6	0,25	—	ca. 13,05
"	340	6,80	5,6	0,24	—	12,64
$C_{16}H_{26}$	360+	7,20+	5,6	0,25+	—	13,05+
$C_{13}H_{20}$	390	7,30	5,6	0,27	—	13,67
(subl.)						
$C_{18}H_{26}$	448	8,96	5,6	0,31	—	14,87
$C_{19}H_{28}$	359	7,18	5,6	0,25	—	13,03
$C_{14}H_{22}$	360+	7,20+	5,6	0,25+	—	13,05+

8,89 (175°) Sch.; 9,07 Br.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Differenzen zwischen den ber. und den exp. Werten für  $w_{\text{Dampf}}$  manchmal ziemlich beträchtlich, für gewöhnlich aber ist die Übereinstimmung überraschend gut. Ich glaube deshalb, daß die Tabelle bzw. die vereinfachte Rechnungsformel bei Gelegenheit den Thermochemikern von Nutzen sein wird.

Für die bequeme Beurteilung und Verwertung meiner eigenen berechneten sowie Thomsens experimenteller Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe (beide gasförmig) scheint mir die Tabelle sogar fast unentbehrlich zu sein. Für diejenigen, welche eventuell die gewöhnliche Berechnungsweise  $w_{\text{Dampf}} = 0,02(t + 273)$  vorziehen, sei bemerkt, daß die „Rechnung im Kopfe“ erleichtert wird, wenn man 303 addiert und 30 subtrahiert.

Nya Eriksberg, Drottningholm, Mai 1918.

---