

Über die Dampfdrucke einiger Kohlenwasserstoffe und Ketone

Von Dipl.-Ing. L. MAESS und Dr. L. v. MÜFFLING, Institut für physikalische Chemie der T. H. Hannover

Eingeg. 19. August 1937

Von zunehmender Wichtigkeit bei dem ständig wachsenden Interesse an der Darstellung und Verwertung von Kohlenwasserstoffen ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die Ermittlung zuverlässiger Daten gestaltet sich oft schwierig durch die relativ schwere Zugänglichkeit der reinen Stoffe, die sich meist nur durch sehr langwierige Operationen von ihren chemisch und physikalisch sehr ähnlichen Isomeren und Homologen trennen lassen. Von großem Interesse, namentlich für Reaktionen in der Gasphase, ist die Kenntnis der Dampfdruckkurve der beteiligten Stoffe. Die in der Literatur vorhandenen Unterlagen hierüber sind noch recht unvollständig. Wir veröffentlichen daher im folgenden Dampfdruckmessungen, die an einer Anzahl uns im Rahmen eines größeren Forschungsprogramms zur Verfügung stehender Verbindungen ausgeführt wurden, und zwar teilen wir die Meßergebnisse an den Verbindungen mit, über die bisher noch gar keine Daten vorlagen oder bei denen unsere Meßergebnisse von den bisher angegebenen wesentlich abweichen.

Ausführung der Messungen.

Die zu den Messungen benutzte Apparatur ist aus der Abb. 1 ersichtlich. In dem Gefäß G befindet sich die zu messende Verbindung. G ist über das Ventil V₁ mit dem Quecksilbermanometer M verbunden; von hier führt eine Leitung zum Ventil V₂, dahinter weiter zur Hochvakuumpumpe. Da sich bei früheren Versuchen gezeigt hatte, daß bei Verwendung von Hähnen das Hahnfett vom Kohlenwasserstoffdampf gelöst wird und daher den Dampfdruck verringert bzw. die Einstellung des Sättigungsdruckes in unkontrollierbarer Weise verzögert, wurden zum Verschließen des Meßraumes und des Vorratsgefäßes Bodenstein'sche Glasventile angewandt, die ein völlig einwandfreies Arbeiten gestatten. Aus dem gleichen Grund wurde das Vorratsgefäß mit Kohlenwasserstoff nicht mit Hilfe eines Schleifes angesetzt, sondern unter Kühlung der eingefüllten Substanz in flüssiger Luft direkt an die Apparatur angeblasen. Nun wurde sofort die ganze Apparatur auf Hochvakuum ausgpumpt.

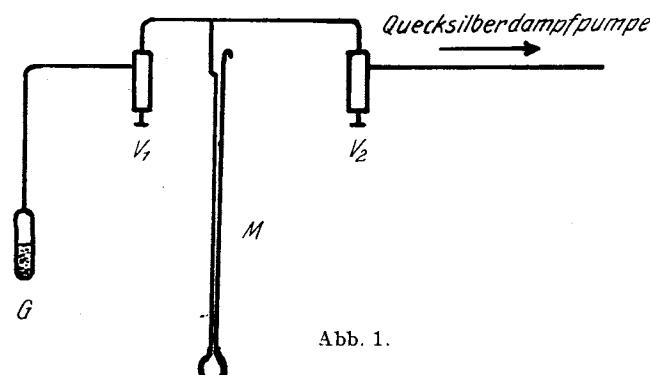


Abb. 1.

Sobald kein Druck mehr meßbar war, wurde das Dewargefäß mit flüssiger Luft von dem Vorratsgefäß entfernt, so daß sich die Substanz im Laufe einiger Minuten auf Zimmertemperatur erwärmt. Während der ganzen Zeit wurde gepumpt, wodurch die in der Substanz beim Ausfrieren eingeschlossene Luft, die beim Auftauen entwich, sowie hineinkondensierte Spuren von Wasser entfernt wurden. Die völlige Entfernung jeglicher Fremdstoffe konnte dadurch geprüft werden, daß sich nach öfters wiederholtem, kurzem Auspumpen stets wieder der gleiche Dampfdruck bei einer konstanten Temperatur einstellte. Sobald dies der Fall war, konnte mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Das die Substanz enthaltende Gefäß G wurde in verschiedene Temperatrabäder gebracht und der nach Temperaturausgleich sich einstellende Sättigungsdruck am Manometer abgelesen. Infolge der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln stellte sich der Sättigungsdruck stets im Laufe weniger Minuten und innerhalb der Ablesefehler von 0,2 mm Hg reproduzierbar ein. Die Badtemperatur wurde mit Thermometern, die vorher mit einem von der P. T. R. geeichten Präzisionsinstrument verglichen waren, auf etwa 0,1° genau abgelesen.

Eigenschaften der gemessenen Verbindungen.

Die zu den Messungen verwandten Substanzen waren verschiedener Herkunft und von unterschiedlichem Reinheitsgrad. Eine Anzahl war von der Firma Dr. Fraenkel u. Dr. Landau bezogen (2,5-Dimethyl-hexan, α-Hexylen, Dimethylcyclohexan, 1-Methyl-cyclohexen-(3), Cyclopenten, Äthylbenzol, i-Propylbenzol, Pinakolin, Di-i-propylketon). Die käuflichen Substanzen wurden einer sorgfältigen Fraktionierung in gut wirkenden Kolonnen unterzogen und die Mittelfraktionen gesammelt, solange die von Zeit zu Zeit entnommenen Proben einen nur wenig verschiedenen Brechungsexponenten zeigten. 1,4-Dimethyl-cyclohexan wurde aus dem käuflichen Gemisch der Isomeren, wie es bei der Hydrierung von Xylool entsteht, durch mehrmalige Fraktionierung in einer 1,80 m hohen, nach Angaben von Bruun u. Schicktan¹⁾ angefertigten Kolonne, deren Wirkungsgrad etwa 45 theoretischen Böden entspricht, herausdestilliert. Die übrigen Verbindungen (2- + 3-Hexen, 3-Hepten, 3-Äthyl-penten-(2), 2-Methyl-hexen-(1), Diäthylketon) wurden nach den bekannten Methoden synthetisch dargestellt und der gleichen Reinigungsmethode unterworfen. Je nach der zur Verfügung stehenden Ausgangsmenge konnte die Reinigung verschieden weit getrieben werden. In der Tabelle 1 findet sich eine Übersicht über die Siedepunkte und Brechungsexponenten der verwandten Verbindungen; zum Vergleich sind die zurzeit zuverlässigsten Literaturwerte mit angegeben.

Tabelle 1.

Verbindung	Kp. beob.	Literaturwert	n _D beob.*)	Literaturwert
2,5-Dimethyl-hexan . . .	109,3—109,7	109,4	n _D ²⁵ = 1,3902	n _D ¹⁵ = 1,3948
α-Hexylen . . .	65,9—67,6	63,4—63,7	n _D ²⁵ = 1,3870	n _D ²⁰ = 1,3858
2-Hexen . . .	66,9—68,8	67,9—68,1	n _D ^{25,8} = 1,3908	n _D ²⁰ = 1,3928
3-Hexen . . .	66,6—67,0			n _D ²⁰ = 1,3942
3-Hepten . . .	95,5—95,7	95,8—96,1	n _D ²⁴ = 1,4029	n _D ²⁰ = 1,4090
3-Äthyl-penten-(2) .	95,7—96,2	94,8—94,9	n _D ²⁰ = 1,4143	n _D ²⁰ = 1,4120
2-Methyl-hexen-(1) .	90—92	91,1—91,4	n _D ²¹ = 1,4068	n _D ²⁰ = 1,4040
1,4-Dimethyl-cyclohexan	120,5—120,8	122—124	n _D ^{26,4} = 1,4202	n _D ²⁰ = 1,4271
1-Methyl-cyclohexen-(3) .	102,5—103,5	103		n _D ¹⁶ = 1,4443
Cyclopenten .	44,3—44,4	43,8—44,5	n _D ²⁴ = 1,4202	n _D ¹⁴ = 1,4208
Äthylbenzol .	135,9—136,3	136,1	n _D ²¹ = 1,4952	n _D ²⁰ = 1,4959
i-Propylbenzol . . .	151,6—152,2	152,5	n _D ²⁶ = 1,4883	n _D ¹⁷ = 1,4944
Diäthylketon .	102,0—103,6	102	n _D ²⁰ = 1,3921	n _D ¹⁵ = 1,3950
Pinakolin . . .	106,1—106,9	106,2	n _D ¹⁸ = 1,3978	
Di-i-propylketon . . .			123,7	n _D ^{19,6} = 1,4014

*) Zum Vergleich der für verschiedene Temperaturen angegebenen Brechungsexponenten dient ein mittlerer Temperaturkoeffizient $d\eta/dt = -0,0005$.

Meßergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 2 u. 3 wiedergegeben. Der Verlauf der Dampfdruckkurve läßt sich bei

¹⁾ Bur. Standards J. Res. 7, 851 [1931].

allen Verbindungen zwischen etwa 0° (z. T. auch tiefer) und dem Siedepunkt mit ausreichender Genauigkeit durch eine logarithmische Gerade wiedergeben, entsprechend der Formel:

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

In Tabelle 2 sind die A- u. B-Werte angegeben (p in mm Hg), sowie die aus der obigen Formel berechnete mittlere Verdampfungswärme \bar{L} und die mit \bar{L} , berechnete Troutonsche Konstante $k = \frac{\bar{L}}{T_b}$.

Infolge der Grenzen der Ablesegenauigkeit des Druckes, die etwa 0,2 mm Hg betrug, was bei den niedersten zur Messung gelangenden Drucken etwa $\pm 5\text{--}6\%$ ausmachen kann, haben die Angaben der Verdampfungswärmen eine Fehlergrenze von etwa $+3\%$; das gleiche gilt natürlich auch für die Werte von k . Der Mittelwert der hier berechneten Konstanten liegt bei 22,3 oder mit Angabe der Fehlergrenzen: $22,3 \pm 0,7$. In diesem Bereich liegen die meisten der hier angegebenen k -Werte. Zur Vervollständigung seien einige aus Literaturdaten in der gleichen Weise berechneten Werte angeführt:

n-Hexan	22,6	Cyclohexan.....	22,2
n-Heptan	22,8	Toluol	23,0

Auch diese Werte liegen in dem angegebenen Bereich. Man kann daher obigen Wert als einen Näherungswert für Kohlenwasserstoffe und verwandte Verbindungen, bei denen nicht außergewöhnliche intramolekulare Kräfte auftreten (auszuschließen sind also etwa Alkohole), in einem Siedebereich von etwa $60\text{--}120^\circ$ ansehen, mit dessen Hilfe

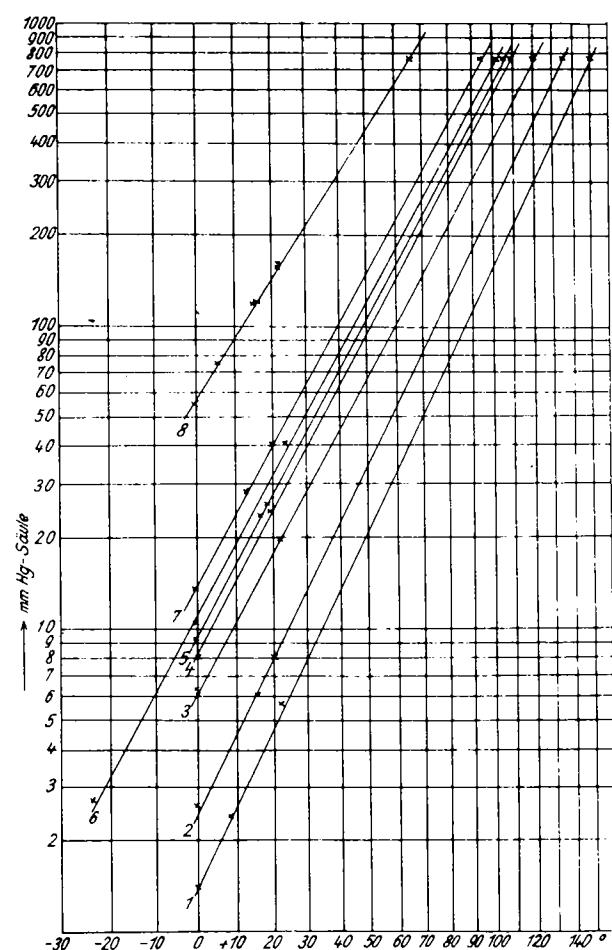


Abb. 2.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 = i-Propylbenzol | 5 = Pinakolin |
| 2 = Äthylbenzol | 6 = 1-Methyl-cyclohexen-(3) |
| 3 = 1,4-Dimethyl-cyclohexan | 7 = 3-Hepten |
| 4 = 2,5-Dimethyl-hexan | 8 = α -Hexylen |

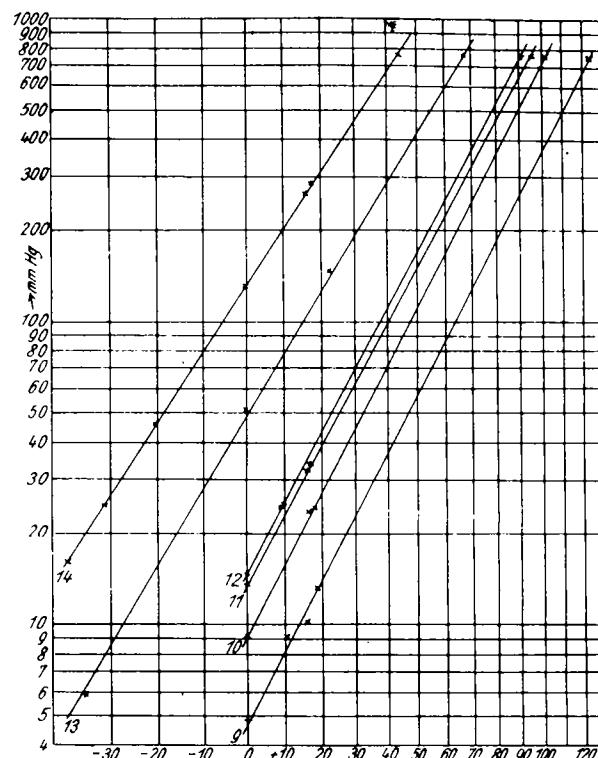


Abb. 3.

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 9 = Diisopropylketon | 12 = 2-Methyl-hexen-(1) |
| 10 = Diäthylketon | 13 = 2- + 3-Hexen |
| 11 = 3-Äthyl-penten-(2) | 14 = Cyclopenten |

Tabelle 2.

Verbindung	A	B	Mittlere Verd.-Wärme cal/Mol	k
2,5-Dimethyl-hexan	7,812	1887,1	8630	22,6
α -Hexylen.....	7,527	1578,4	7218	21,2
2- + 3-Hexen	7,631	1618,2	7400	21,7
3-Hepten	7,859	1835,5	8394	22,8
3-Äthyl-penten-(2) ..	7,890	1849,4	8457	22,9
2-Methyl-hexen-(1) ..	8,041	1880,4	8599	23,6
1,4-Dimethyl-cyclo- hexan	7,618	1865,5	8531	21,7
1-Methyl-cyclo- hexen-(3)	7,789	1845,8	8441	22,4
Cyclopenten	7,629	1508,1	6897	21,7
Äthylbenzol	7,121	1839,0	8410	20,5
i-Propylbenzol	7,696	2048,3	9367	22,0
Diäthylketon	8,042	1936,3	8855	23,6
Pinakolin	7,799	1867,3	8539	22,6
Di-i-propylketon ..	7,728	1925,1	8803	22,2

man sich über den unbekannten Dampfdruck ähnlicher Verbindungen näherungsweise orientieren kann. Z. B. erhält man unter Verwendung dieses Wertes durch Extrapolation vom Siedepunkt her für 2,2,4-Trimethyl-pentan bei 20° einen Dampfdruck von 36,5 mm Hg, während 38 mm gemessen wurden. Die Abweichung beträgt weniger als 4%, was für viele praktische Zwecke noch nicht sehr ins Gewicht fällt. Auch für Stoffe, deren Siedepunkte außerhalb des angegebenen Bereiches liegen, gilt der Wert noch mit einiger Genauigkeit. Z. B. ergibt sich für n-Pentan in der gleichen Weise berechnet bei 0° ein Dampfdruck von 173 mm, während 183,3 mm gemessen wurden. Auch hier ist die Abweichung erst 5,6%, was zur ersten Orientierung ausreichen wird.

Der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln an Herrn Prof. Dr. Jost, dem Reichsluftfahrtministerium für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

[A. 95]