

327. Robert Schiff: Ueber einige physikalische Eigenschaften des Thiophens.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die Chemie des Thiophens einer raschen Entwicklung entgegengeht, ist das physikalische Verhalten dieses so interessanten Körpers bisher unberücksichtigt geblieben. Ich habe versucht diese Lücke theilweise auszufüllen. Das Thiophen wurde dargestellt nach der Methode von Volhard und Erdmann¹⁾ durch Destillation eines Gemisches von bernsteinsaurem Natrium und dreifach Schwefelphosphor. Die Ausbeute ist recht gut, und ist das Product nach den üblichen Reinigungen und längerem Kochen über Natrium leicht chemisch rein zu erhalten. Mein ganzer Vorrath siedete constant zwischen 83.9—84.2° C. (corr.). Barometerstand auf Null reducirt = 755.7 mm. Als definitiver Siedepunkt ist 84—84.1° zu betrachten. Eine Verbrennung der Substanz zur Prüfung auf ihre Reinheit ergab:

Substanz:	0.5712 g	CO ₂	1.1946 g	H ₂ O	0.2410 g
	Gefunden		Berechnet für C ₄ H ₄ S		
C	57.03		57.14 pCt.		
H	4.69		4.76 »		

Die Ausdehnung des Thiophens wurde aus einer Reihe von Dichtebestimmungen erschlossen, welche letztere nach einer eigenthümlichen, bald zu beschreibenden Methode ausgeführt wurden. Die experimentellen Daten sind folgende:

Dichte bei 0° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 7.6509 & D_4^0 &= 1.08844 \\ P \text{ (corr.)} &= 8.3276 & V_0 &= 1.00000 \end{aligned}$$

Dichte bei 15.4° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 21.6927 & D_4^{15.4} &= 1.07047 \\ P \text{ (corr.)} &= 23.2214 & V_{15.4} &= 1.01678 \end{aligned}$$

Dichte bei 34.1° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8739 & D_4^{34.1} &= 1.04843 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.3037 & V_{34.1} &= 1.03816 \end{aligned}$$

Dichte bei 56.2° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8792 & D_4^{56.2} &= 1.02165 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.0715 & V_{56.2} &= 1.06537 \end{aligned}$$

Dichte bei 60.1° C.:

$$\begin{aligned} V_4 &= 8.8810 & D_4^{60.1} &= 1.01668 \\ P \text{ (corr.)} &= 9.0292 & V_{60.1} &= 1.07058 \end{aligned}$$

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 454.

Dichte bei 72.5° C.:

$$\begin{array}{ll} V_4 = 8.8837 & D_4^{72.5} = 1.00158 \\ P \text{ (corr.)} = 8.8978 & V_{72.5} = 1.08672 \end{array}$$

Dichte bei 79.3° C.:

$$\begin{array}{ll} V_4 = 8.8854 & D_4^{79.3} = 0.99266 \\ P \text{ (corr.)} = 8.8202 & V_{79.3} = 1.09648 \end{array}$$

Dichte beim Siedepunkt = 84° C.:

$$\begin{array}{ll} V_4 = 7.7563 & D_4^{84} = 0.98741 \\ P \text{ (corr.)} = 7.6587 & V_{84} = 1.10231. \end{array}$$

Molekulargewicht = 83.86.

$$\text{Molekularvolum } \frac{M}{D} = 84.93.$$

Aus den Beobachtungen bei 15.4°—56.2°—72.5° ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.001065179t + 0.00000152715t^2 + 0.0000000038503t^3.$$

Aus den Beobachtungen bei 34.1°—60.1°—79.3° ergibt sich:

$$V_t = 1 + 0.001049899t + 0.00000197312t^2 + 0.000000001638t^3.$$

Aus diesen beiden Ausdrücken folgt als definitive Ausdehnungsgleichung für das Thiophen:

$$V_t = 1 + 0.001057539t + 0.00000175013t^2 + 0.0000000027441t^3$$

und dessen Ausdehnungscoefficient bei t° wird ausgedrückt durch:

$$\frac{dV}{dt} = 0.001057539 + 0.00000350026t + 0.0000000082323t^2.$$

Die vorgeschlagene Gleichung führt zu folgenden Resultaten:

t	V gefunden	V berechnet
15.4	1.01678	1.01671
34.1	1.03816	1.03820
56.2	1.06537	1.06544
60.1	1.07058	1.07048
72.5	1.08672	1.08691
79.3	1.09648	1.09625

Für den Siedepunkt berechnet sich:

$$V_{84} = 1.10280 \quad D_{84} = 0.9870 \quad \frac{M}{D} = 84.96.$$

Während ich direct fand:

$$V_{84} = 1.10231 \quad D_{84} = 0.9874 \quad \frac{M}{D} = 84.93.$$

Die Capillaritätsconstanten des Thiophens wurden nach der in meiner Abhandlung:¹⁾ »Ueber die Capillaritätsäquivalente der ein-

¹⁾ Degli equivalenti capillari dei corpi Semplici. R. Accademia dei Lincei Roma. V. XIX, Juni 1884. Gazzetta Chimica XIV, 368.

fachen Körper« beschriebenen Methode gemessen und berechnet. Es bedeutet hc die für den Meniskus corrigirte, direct gemessene Steighöhe, a^2 die Steighöhe in einem Rohre von 1 Millimeter Radius.

t	hc	a^2	a^2 berechnet
17.6°	17.66	6.389 mm	6.389 mm
22.6°	17.35	6.277 »	6.277 »
42.5°	16.10	5.825 »	5.831 »
48.3°	15.76	5.702 »	5.701 »
65.0°	14.74	5.333 »	5.327 »
74.0°	14.18	5.123 »	5.126 »
82.0°	13.67	4.946 »	4.947 »
84.0°	13.55	4.902 »	4.901 »

Diese Resultate lassen sich zusammenfassen in der allgemeinen Gleichung:

$$a^2 = 6.783 - 0.0224 t,$$

deren Ergebnisse in der Rubrik: » a^2 berechnet«, mit den gefundenen Werthen zusammengestellt sind.

Aus dieser Gleichung würde sich die kritische Temperatur annähernd berechnen zu 302.8° C., oder in absolutem Maasse $T = 576$.

Inwiefern diese Angabe genau ist, lässt sich leicht controliren. Nach v. d. Waals¹⁾ sind die Ausdehnungscoefficienten der einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen der absoluten kritischen Temperatur umgekehrt proportional.

$$\frac{dV}{Vdt} T = \frac{dV_1}{V_1dt} T_1.$$

Als Vergleichssubstanz wähle ich das Benzol, dessen Ausdehnung nach Pisati und Paternò²⁾ =

$$V_t = 1 + 0.0211836t + 0.06552t^2 + 0.07144t^3$$

und dessen absolute kritische Temperatur von Sajotschewsky³⁾ bei 554 gefunden worden ist.

Ich wähle den 58. kritischen Grad, welcher sich berechnet

$$\text{für das Thiophen} = 61^\circ \text{ C.}$$

$$\text{» » Benzol} = 48.3^\circ \text{ C.}$$

$$\text{Thiophen: } V_{61}^0 = 1.07164 \quad \frac{dV}{dt} = 0.00130167,$$

$$\text{Benzol: } V_{48.3} = 1.06008 \quad \frac{dV}{dt} = 0.0013376.$$

¹⁾ v. d. Waals, Continuität der gasförmigen etc. Deutsche Uebersetzung p. 152.

²⁾ Pisati und Paternò, Gazzetta Chimica IV, p. 561.

³⁾ Sajotschewsky, Beiblätter z. Wiedemann's Annalen III, p. 74.

Es ergibt sich somit für das Thiophen:

$$\frac{dV}{dt} \cdot \frac{T}{V} = \frac{0.00130167}{1.07164} \cdot 576 = 699.6.$$

Für das Benzol:

$$\frac{dV_1}{dt} \cdot \frac{T_1}{V_1} = \frac{0.0013376}{0.06008} \cdot 554 = 699.0.$$

Wir können der Rechnung auch eine andere Form geben. Setzen wir $\frac{dV}{dt} = \alpha$, so ergibt sich für die absolute kritische Temperatur der Ausdruck

$$T = T_1 \left(\frac{\alpha_1 V}{\alpha V_1} \right) = \left(\frac{0.0013376 \cdot 1.07164}{0.00130167 \cdot 1.06008} \right) 554 = 575.6$$

als absolute Temperatur, welche 302.6 gewöhnlichen Centesimalgraden entspricht, während direct 302.8° C. gefunden worden war. Das erhaltene Resultat entspricht also genau dem für das Benzol von Sajotschewsky erhaltenen Werthe.

Aus den hier angeführten Daten und der von mir gegebenen Gleichung für die Capillaritätsconstanten des Benzols¹⁾

$$a^2 = 7.149 - 0.02387 t$$

lässt sich mittelst der Relation von v. d. Waals²⁾

$$\left(\frac{H}{H_1} \right)^3 = \frac{p^2 T}{p_1^2 T_1} \quad H = a^2 s,$$

welche natürlich nur für übereinstimmende Temperaturen gilt, der kritische Druck des Thiophens berechnen.

$$s = \sqrt{\left(\frac{H}{H_1} \right)^3 \frac{p_1^2 T_1}{T}}.$$

Für Thiophen:

$$D_{61} = 1.0156 \quad a^2_{61} = 5.417 \text{ mm} \quad T = 576.$$

Für Benzol:

$$D_{48.3} = 0.8476 \quad a^2_{48.3} = 5.996 \text{ mm} \quad T = 554.$$

Sajotschewsky fand den kritischen Druck des Benzols = 49.5 Atm. Somit:

$$\left(\frac{H}{H_1} \right)^3 = 1.26778 \quad \frac{p_1^2 T_1}{T} = 2356.66 \quad p = 54.7 \text{ Atm.}$$

Sind die kritischen Daten für Benzol exact, so muss auch dieses ein sehr angenäherter Werth für den kritischen Druck des Thiophens

¹⁾ Degli equivalenti capillari etc. Gazzetta chimica XIV, p. 376.

²⁾ A. a. O. p. 166.

sein. Wiederholen wir zur Controlle die Rechnung und nehmen wir den 50. kritischen Grad dazu. Derselbe ist:

Für das Thiophen = 15° C, für das Benzol = 4° C.

Für das Thiophen berechnet sich:

$$D_{15} = 1.0707 \quad a^2_{15} = 6.447.$$

Für das Benzol:

$$D_4 = 0.8948 \quad a^2_4 = 7.054.$$

$$\left(\frac{H}{H_t}\right)^3 = 1.30317 \quad \frac{p_1^2 T_1}{T} = 2356.66 \quad p = 55.4 \text{ Atm.},$$

während wir eben bei anderen Temperaturen $p = 54.7$ Atm. gefunden haben.

Nimmt man die bisher gewonnenen Werthe als richtig an, so ist es ein Leichtes, mittelst der allgemeinen Zustandsgleichung von v. d. Waals, das kritische Volum des Thiophens angenähert zu berechnen:

Ist also:

$$T = 576 \quad p = 55,$$

so ergibt sich

$$V = 0.0149.$$

$$a = 0.0365 \quad b = 0.00496.$$

Schliesslich stelle ich noch die Werthe für Volum, Dichte und Capillaritätsconstante a^2 von 10 zu 10 Grad in eine Tabelle zusammen:

t	V_t	D_t	a^2
0	1.00000	1.08844	6.783 mm
10	1.01075	1.0769	6.559 »
20	1.02187	1.0651	6.335 »
30	1.03337	1.0533	6.111 »
40	1.04527	1.0413	5.887 »
50	1.05759	1.0291	5.663 »
60	1.07034	1.0169	5.439 »
70	1.08354	1.0045	5.215 »
80	1.09720	0.9920	4.991 »

Modena, 2. Juni 1885.