

101. H. Tanneberger: Einige Bemerkungen über die Dampfdruck-Kurve des Diacetylen (Butadiens).

[Aus d. Werk Oppau d. I.-G. Farben-Industrie A.-G.]
(Eingegangen am 1. Juni 1932.)

Die in der Literatur enthaltenen Angaben über den Siedepunkt bzw. die Dampfdruck-Kurve des Diacetylen, $H_2C:C:C:C_2H_2$, stimmen zum Teil nicht überein (s. Tab. I).

Tabelle I.

Sdp. ₇₆₀	Ausgangsmaterial	Darstellungsmethode	Beobachter
+9.5--10°	Bomben-Acetylen	Oxydation d. Cu-Salzes bei Wasserbad-Temp.	Straus u. Kollek ¹⁾
+9.5°	Butadien-tetrabromid	HBr-Abspalt. mit alkohol. Kalilauge	Lespieau u. Prevost ²⁾
+13.6°	Äthylalkohol	Pyrogen. Spaltung im Lichtbogen	Fr. G. Müller ³⁾

Das durch pyrogene Spaltung von Äthylalkohol im Lichtbogen gewonnene Gas hatte also einen beträchtlich höheren Siedepunkt als die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hergestellten beiden anderen Präparate, und dementsprechend sind auch die von Müller (l. c.) angegebenen Dampfdrucke seines Präparats von -30° an aufwärts merklich niedriger als die von Straus und Kollek (l. c.) mitgeteilten; letztere bemerken, die Polymerisation störe gelegentlich die Bestimmung der höheren Dampfdrucke, und ferner vermuten sie, daß die Polymerisations-Geschwindigkeit der (wie in Tab. I gezeigt, höher siedenden) Präparate Müllers größer sei, als die ihrer eigenen. Daher war die Möglichkeit eines Zusammenhangs zwischen der Polymerisation und der Höhe der Dampfdrucke bzw. des Siedepunkts nicht von der Hand zu weisen.

Dem Verfasser standen im Zusammenhang mit anderen Arbeiten größere Mengen von flüssigem Diacetylen zur Verfügung, welche durch pyrogene Spaltung von Methan im Lichtbogen und fraktionierte Destillation der Spaltprodukte bei tiefen Temperaturen hergestellt worden waren. Dies bot die Möglichkeit einer Neubestimmung des Siedepunkts und der Dampfdruck-Werte eines auf pyrogenem Wege erzeugten Produkts und eines genauen Vergleichs der erhaltenen Dampfdruck-Kurve mit derjenigen eines nach Straus und Kollek aus Bomben-Acetylen dargestellten synthetischen Präparats.

Bereits das in einer Fraktionierkolonne⁴⁾ durch Rektifikation von den Begleitern⁵⁾ getrennte, pyrogen dargestellte Diacetylen war ziemlich rein. Es hatte einen Sdp.₇₆₀ von $+9^\circ$ bis 11° , schmolz bei etwa -40° und war dann wasserhell. Zur weiteren Reinigung wurde es in einer dafür besonders eingerichteten Stockschen Apparatur im Hochvakuum bei tiefen Temperaturen bis zur völligen Einheitlichkeit fraktioniert. Es schmolz

¹⁾ B. 59, 1668 [1926]. ²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 677 [1925].

³⁾ Helv. chim. Acta 8, 829 [1925].

⁴⁾ Diese wurde in Anlehnung an das von H. S. Davis (Ind. Engin. Chem., Analytical Edit. 1, 61 [1929]) gegebene Vorbild konstruiert.

⁵⁾ Allylen, Allen, Butadien und Benzol.

dann, gemessen an sehr verschiedenen Anteilen, zwischen -34.8° und -35.1° ,⁷⁾ und zeigte bei etwa 100 mm Hg Druck in einer magnetischen Schwebewage nach Stock und Ritter⁸⁾ ein Molekulargewicht von 49.6 (ber. 50.0); es konnte also, wie die Lage des Schmelzpunktes beweist, nur noch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen enthalten.

Die Dampfdrucke wurden nach der statischen Methode im Aluminiumblock mit Pentan-Füllung nach Stock⁹⁾ bestimmt. Das nach der von Straus und Kollek angegebenen Methode aus Bomben-Acetylen hergestellte synthetische Diacetylen wurde ebenfalls durch mehrfache Fraktionierung im Hochvakuum gereinigt. Die erhaltenen Dampfdruck-Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie man sieht, zeigt die Dampfdruck-Kurve des pyrogen dargestellten Präparats bei tiefen Temperaturen gewisse Abweichungen von der des synthetischen Präparats; dieselben bestehen insbesondere, wie eine genauere graphische Darstellung mit genügend zahlreichen Meßpunkten ergibt, aus einem Maximum bei 243° K (= absol. Temp.) und einem Minimum, mit der stärksten Abweichung bei 249° K. Im übrigen stimmen die Dampfdruck-Werte des synthetischen (Sdp.₇₆₀ = $+10.3^{\circ}$) und des pyrogen dargestellten Präparats (Sdp.₇₆₀ = ca. $+10.0^{\circ}$) fast genau überein.

Tabelle 2.

Temperatur		Dampfdrucke des C ₄ H ₂			Fehler d. ber. Dampfdrucke		Bemerkungen
		Aus Methan pyrogen hergest. mm Hg	Aus Bomben-Acetylen mm Hg	berechnet mm Hg	mm Hg	% des beobachtet. Wertes	
° C	° K	3	4	5	6	7	8
-84.8	188.3	1.5	1.5	0.75	-0.75	-50	Festes Diacetylen
-77.0	196.1	3.5	2.0	1.9	-0.1	-5	" "
-73.6	199.5	4.0	3.0	2.8	-0.2	-6.7	" "
-68.0	205.1	6.5	5.0	5.0	± 0	0	" "
-62.5	210.6	11.5	8.5	8.8	+0.3	+3.5	" "
-58.8	214.3	16.5	12.5	12.6	+0.1	+0.8	" "
-53.6	219.5	26.5	20.5	20.4	-0.1	-0.5	" "
-48.5	224.6	40.0	32.5	32.0	-0.5	-1.5	" "
-43.5	229.6	58.0	49.5	48.9	-0.6	-1.2	" "
-39.2	233.9	78.0	70.5	69.4	-1.1	-1.6	" "
-33.5	239.6	91.5	103.5	104.8	+1.3	+1.2	Flüss. Diacetylen
-27.7	245.4	155	142.0	142.7	+0.7	+0.5	" "
-24.0	249.1	193	172.5	172.5	± 0	0	" "
-19.2	253.9	238	219.0	218.9	-0.1	-0.05	" "
-13.7	259.4	303	282.5	284.4	+1.9	+0.7	" "
-10.4	262.7	340	332.0	331.0	-1.0	-0.3	" "
± 0.0	273.1	520	517.5	521.4	+3.9	+0.75	" "
+7.8	280.9	696	—	717.0	—	—	" "
+9.8	282.9	756	744.4	776.0	+31.6	+4.2	" "
+10.2	283.3	—	756.4	788.2	+31.8	+4.2	" "

⁶⁾ Bestimmt mit dem Schmelzpunkts-Apparat nach Stock, B. 50, 156 [1917].

⁷⁾ Sämtliche Temperatur-Messungen wurden mit Hilfe von Tensions-Thermometern (vergl. Stock, Henning, Kuss, B. 54, 1119 [1921]) vorgenommen.

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 139, 47 [1928].

⁹⁾ B. 53, 756 [1920].

Das oben genannte Maximum bei 243° K liegt nun fast am Sdp.₇₆₀ des Allens (241° K); das Minimum bei 249° K fällt annähernd auf den Sdp.₇₆₀ des Allylens (249.6° K). Verfasser möchte, auch gestützt auf andere bei der Messung der Dampfdruck-Kurven von pyrogen dargestelltem und durch Hochvakuum-Fraktionierung gereinigtem Allylen und Butadien gemachte ähnliche Erfahrungen, der Vermutung Ausdruck geben, daß die Abweichungen der Dampfdruck-Kurve des pyrogen dargestellten Materials durch sehr geringe, durch Schmelzpunkts-Messung nicht mehr feststellbare Mengen von Allylen, Allen und Butadien bedingt sind.

Stellt man die in Spalte 4 der Tab. 2 wiedergegebenen Dampfdruck-Werte in einem logarithmisch-hyperbolischen Koordinaten-System graphisch dar, so erhält man eine im Tripelpunkt gebrochene, gerade Linie. Demgemäß lassen sich diese Dampfdruck-Werte durch die beiden folgenden Formeln ausdrücken:

$$\text{I. } \text{C}_4\text{H}_2(\text{fest}): \log p(\text{mm}) = -1897.56/T + 9.9540.$$

$$\text{II. } \text{C}_4\text{H}_2(\text{flüssig}): \log p(\text{mm}) = -1361.42/T + 7.7022.$$

Spalte 5 der Tab. 2 enthält mit den vorstehenden Dampfdruck-Formeln berechnete Dampfdruck-Werte. In der 6. und 7. Spalte sind die Fehler der berechneten Dampfdrucke gegenüber den Werten der Spalte 4 in mm Hg und in % des beobachteten Werts angegeben. Die am synthetischen, aus Acetylen hergestellten, flüssigen Diacetylen beobachteten Dampfdrucke (Spalte 4) stimmen nun im Gebiet der sehr langsamen Polymerisation ($240-260^{\circ}$ K) innerhalb der Meßgenauigkeit und im Gebiet der raschen Polymerisation ($273-283^{\circ}$ K) mit einer Abweichung von maximal ca. $+4\%$ mit den berechneten überein. Der Siedepunkt des synthetisch aus Acetylen hergestellten Präparats folgt aus Dampfdruck-Formel II zu $+9.3^{\circ}$, während durch graphische Extrapolation der Wert $+10.3^{\circ}$ gefunden wurde (s. o.). Man kann daher aus Obigem schließen, daß die Polymerisation die Höhe der Dampfdrucke nur in geringem Maße beeinflusst, und kann den Normal-Siedepunkt des Diacetylens mit $+10.3^{\circ}$ als richtig annehmen.

Durch Kombination der Dampfdruck-Formeln I und II wird der Schmelzpunkt des Diacetylens zu -35.0° errechnet, während experimentell ein Schmelzpunkt von im Mittel -36.4° , gemessen an dem reinsten Präparat der Spalte 4, Tab. 2, beobachtet wurde.

Aus den Dampfdruck-Formeln I und II kann man in bekannter Weise die mittleren molaren Verdampfungswärmen λ für das feste und das flüssige Diacetylen errechnen, indem man die Zähler der negativen Glieder auf der rechten Seite mit $2.303 R$ ($R = \text{Gaskonstante}$) multipliziert:

$$\lambda(\text{fest}) = 1897.56 \times 4.571 = 8674 \text{ cal,}$$

$$\lambda(\text{flüssig}) = 1361.42 \times 4.571 = 6223 \text{ cal;}$$

aus der Differenz der beiden Verdampfungswärmen ergibt sich die Schmelzwärme des Diacetylens zu $2451 \text{ cal pro Mol.}$

Die molare Verdampfungswärme des Diacetylens beim Normal-Siedepunkt folgt aus der für am Sdp.₇₆₀ normal-dichten Dampf bildende¹⁰⁾ und nicht assoziierte¹¹⁾ Stoffe gültigen Formel von Kistiakowsky¹²⁾ mittels des Normal-Siedepunktes von $+10.3^{\circ}$ zu 5.66 kcal.

¹⁰⁾ Nach Straus u. Kollek, l. c., S. 1676, hat der Diacetylen-Dampf in der Nähe des Normaldrucks eine fast normale Dichte.

¹¹⁾ Das Diacetylen befolgt die Vernonsche Regel, wonach bei nicht assoziierten bzw. polymerisierten Stoffen eine Verdoppelung des Molekulargewichts den Siedepunkt um 100° erhöht, ziemlich genau: Diacetylen (Mol.-Gew. 50) siedet 9.4° höher als Acetylen (Mol.-Gew. 26).

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **107**, 65 [1923].