

# Die Dampfdrücke der Äthylamine

Von H. J. BITTRICH,  
E. KAUER, M. KRAFT, G. SCHÖPPE, W. SÖLL und A. ULLRICH<sup>1)</sup>

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es werden Dampfdrücke von Monoäthylamin (275,1 °K bis 323,15 °K), Diäthylamin (294,6 °K bis 369,7 °K) und Triäthylamin (323,15 °K bis 367,75 °K) nach verschiedenen Methoden bestimmt. Der Siedepunkt von Diäthylamin wird ebullioskopisch zu  $328,43 \pm 0,02$  °K bestimmt. Es werden die Konstanten der Dampfdruckgleichungen berechnet und Verbesserungen bisheriger Arbeiten erzielt. Aus den Dampfdruckgleichungen werden die Verdampfungsenthalpien ermittelt und einige Anwendungen des Prinzips der korrespondierenden Zustände diskutiert.

---

## Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen der Mehrstoffsysteme der Äthylamine waren Bestimmung der Dampfdrucke der reinen Komponenten nötig, da die bisher bekannten Literaturwerte unvollständig waren. Um experimentelle Fehler weitestgehend auszuschalten, wurden Messungen mit einer Umlaufapparatur, ebullioskopisch und statisch durchgeführt. Eine Beschreibung der Apparaturen und Meßvorgänge ist an anderer Stelle<sup>2)</sup> veröffentlicht. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug  $\pm 0,05$  °C, die der Druckmessung bei den beiden ersten Methoden  $\pm 0,5$  Torr, bei der dritten wurden die Meßwerte an Hand einer Eichkurve korrigiert.

## Reinigung der Substanzen

Monoäthylamin wurde durch einfache Destillation von der Hauptmenge des Wassers getrennt, 8 Tage über  $K_2CO_3$  getrocknet, dreimal über Na destilliert und dann über Na aufbewahrt. Unmittelbar vor Gebrauch wurde es nochmals destilliert.

---

<sup>1)</sup> Unter Verwendung der Diplomarbeiten von E. KAUER, M. KRAFT, G. SCHÖPPE, W. SÖLL u. A. ULLRICH, TH Chemie Leuna-Merseburg 1960.

<sup>2)</sup> K. ENGELMANN, M. STEINBRECHER u. H. J. BITTRICH, Wiss. Ztschr. d. TH Chemie Leuna-Merseburg **3** (1960/61).

Diäthylamin und Triäthylamin wurden durch zweimalige fraktionierte Destillation über NaOH in einer Glockenbodenkolonne von 24 praktischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis von 1:5 gereinigt. Der geschnittene Hauptlauf siedete konstant bei  $\pm 0,05$  °C.

Die Reinheit wurde außerdem durch die Brechungsindices und bei Di- und Triäthylamin durch I-R-Spektren kontrolliert. Letztere stimmen mit Aufnahmen von Produkten des VEB „Berlin Chemie“ („Für wissenschaftliche Zwecke“) gut überein. Die Brechungsindices ergaben:

Tabelle 1

	t °C	n <sub>D</sub>	Molrefraktion	
			theoret.	experim.
Monoäthylamin	8,4	1,37630	14,86	14,8
Diäthylamin	20,0	1,38601	24,3	24,4
Triäthylamin	20,0	1,40 <sup>0</sup> 92	33,85	33,5

Die Brauchbarkeit der angegebenen Brechungsindices ergibt sich aus einem Vergleich zwischen der aus den Bindungsincrementen und der aus den n<sub>D</sub>-Werten berechneten Molrefraktion. Bei Di- und Triäthylamin führte ein Vergleich mit den oben angeführten Handelsprodukten zu einer Differenz von  $3 \cdot 10^{-5}$ .

### Der Dampfdruck des Monoäthylamins

In der Literatur sind Messungen von BERTHOUD<sup>3)</sup> bei 15,45 °C, 46,0 °C, 73,6 °C und 93,85 °C angegeben, fernerhin statische Messungen

Tabelle 2

T °K	p (Torr)	T °K	p (Torr)
275,1	400	297,0	1014
277,7	450	303,15	1308,5
280,0	500	304,15	1350,5
		305,15	1388,0
282,3	550	306,15	1445,0
284,2	600	307,15	1484,5
286,0	650	308,15	1520,5
287,8	700	309,15	1568,5
		310,15	1624,5
		312,15	1718,0
		313,95	1825,0
		317,95	2049,0
		318,75	2090,5
		320,35	2268,0
		323,15	2446,0

<sup>3)</sup> A. BERTHOUD, J. Chim. physique, **15**, 3 (1917).

von POHLAND und MEHL<sup>4)</sup> von  $-17,81^{\circ}\text{C}$  bis  $23,01^{\circ}\text{C}$ , entsprechend einem Druckbereich von 147,8 Torr bis 1011,8 Torr. Eigene Messungen wurden von  $1,95^{\circ}\text{C}$  bis  $14,65^{\circ}\text{C}$  mit dem Ebullioskop und von  $23,8^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  mit einer statischen Apparatur durchgeführt (Tab. 2).

### Der Dampfdruck des Diäthylamins

Dampfdrucke von Diäthylamin sind in der Literatur bei BOLAS<sup>5)</sup> von  $-33^{\circ}\text{C}$  bis  $55,5^{\circ}\text{C}$ , und bei TIMMERMANS<sup>6)</sup> von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $20,7^{\circ}\text{C}$  angegeben. Der Siedepunkt bei 760 Torr ist wie folgt referiert:

Tabelle 3

Autor	Sdp <sub>(760 Torr)</sub> von Diäthylamin
BOLAS <sup>5)</sup>	$55,5^{\circ}\text{C}$
LECAT <sup>7)</sup>	$55,9^{\circ}\text{C}$
TIMMERMANS <sup>6)</sup>	$56,3^{\circ}\text{C}$
MARSHALL <sup>8)</sup>	$55,5^{\circ}\text{C}$
WATT und OTTO <sup>9)</sup>	$55,2^{\circ}\text{C}$
POHLAND und MEHL <sup>4)</sup>	$55,5^{\circ}\text{C}$
COPP und EVERETT <sup>10)</sup>	$55,45^{\circ}\text{C}^{11)}$

Eigene Messungen wurden mit dem Ebullioskop von  $21,45^{\circ}\text{C}$  bis  $53,0^{\circ}\text{C}$  (Tab. 4), mit der Umlaufapparatur von  $31,45^{\circ}\text{C}$  bis  $60,58^{\circ}\text{C}$  (Tab. 4) und mit der statischen Apparatur von  $62,2^{\circ}\text{C}$  bis  $96,5^{\circ}\text{C}$  (Tab. 5) durchgeführt.

Die Übereinstimmung zwischen den mit Ebullioskop und mit der Umlaufapparatur gemessenen Werten und den wenigen Literaturangaben ist gut. Diskrepanzen treten nur in der Siedetemperatur bei 760 Torr auf. Allerdings hat nur BOLAS<sup>5)</sup> eine vollständige Dampfdruckkurve, wenn auch mit wenigen Werten zwischen 200 und 760 Torr, gemessen. Zur Klärung haben wir ebullioskopisch den Siedepunkt in Abhängigkeit

<sup>4)</sup> E. POHLAND u. W. MEHL, Z. physik. Chem. A **164**, 48 (1953).

<sup>5)</sup> J. BOLAS, J. chem. Soc. London **24**, 780 (1871).

<sup>6)</sup> J. TIMMERMANS, Physicochem. Constants of pure organ. compounds, Elsevier, Amsterdam, 1950.

<sup>7)</sup> M. LECAT, Tables Azeotropique, Brüssel 1949.

<sup>8)</sup> A. MARSHALL, J. chem. Soc. London **89**, 1350 (1906).

<sup>9)</sup> G. W. WATT u. J. B. OTTO, J. Amer. chem. Soc. **69**, 836 (1947).

<sup>10)</sup> J. L. COPP u. D. H. EVERETT, Disc. Faraday Soc. Nr. 15, 174 (1953).

<sup>11)</sup> Die Verfasser haben die Dampfdrücke statisch von  $15-55^{\circ}\text{C}$  und dynamisch von  $35-50^{\circ}\text{C}$  gemessen, geben aber keine Werte an, da diese durch die Konstanten Tab. 9, Nr. V innerhalb  $\pm 0,04\%$  wiedergegeben werden.

vom äußeren Luftdruck, der mit einem Normalbarometer nach LAMBRECHT (VEB Glaswerke Ilmenau) unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektur, der Schwerekorrektur und des Fehlers der Kapillar-

Tabelle 4

p (Torr)	Ebullioskop <sup>12)</sup>	T °K	
		Umlauf- apparatur	Litera- tur
200	294,6	—	294,15 <sup>5)</sup>
300	—	304,6	—
350	—	307,9	—
400	311,2	311,2	311,15 <sup>5)</sup>
450	314,35	314,25	—
500	316,9	317,0	—
550	319,5	319,65	—
600	321,85	322,0	—
650	324,25	324,25	—
700	326,25	326,35	—
800	—	330,2	—
850	—	332,15	—
900	—	333,7	—

Tabelle 5

T °K	p (Torr)
335,25	991
337,15	1041
339,55	1124
341,15	1175
346,15	1364
347,45	1417
349,65	1510
351,8	1603
352,35	1624,5
353,15	1675
355,35	1762
357,7	1890
364,6	2260
369,7	2580

depression auf  $\pm 0,10$  Torr genau abgelesen werden konnte, bestimmt. Im Bereich von 744,4 Torr bis 761,0 Torr und 54,67 °C bis 55,31 °C

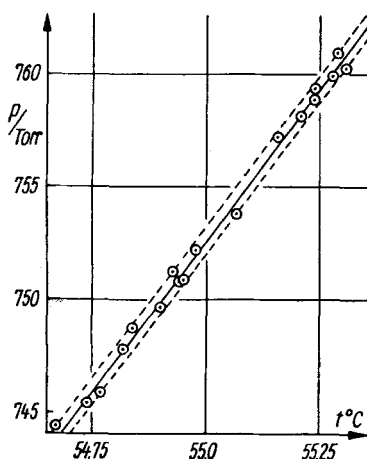


Abb. 1. Dampfdruckkurve des Diäthylamins im Siedebereich

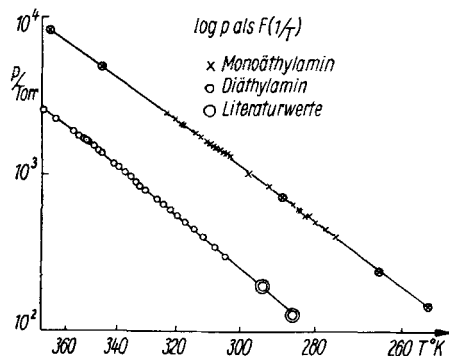


Abb. 2.  $\log p$  gegen  $1/T$  für Monoäthylamin und Diäthylamin

<sup>12)</sup> Die Werte sind aus Messungen verschiedener Bearbeiter ermittelt. Der mittlere Beobachtungsfehler beträgt  $\pm 0,07$  °C.

wurden 18 Wertepaare bestimmt. Alle Punkte liegen innerhalb  $\pm 0,02$  °C. Die Siedetemperatur ergibt sich zu  $55,28 \pm 0,02$  °C (Abb. 1).

Die Meßergebnisse von Mono- und Diäthylamin sind in Abb. 2 dargestellt.

### Der Dampfdruck des Triäthylamins

Dampfdruckmessungen liegen von LATTEY<sup>13)</sup> für 0 °C bis 50 °C und von KOHLER<sup>14)</sup><sup>15)</sup><sup>16)</sup> von 0 °C bis 40 °C vor. Der Siedepunkt wurde von COPP und EVERETT<sup>10)</sup> nach der dynamischen Methode zu 89,55 °C,

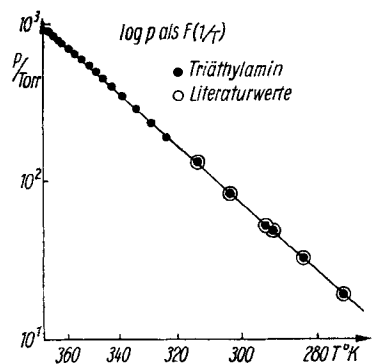


Abb. 3.  $\log p$  gegen  $1/T$  für Triäthylamin

Tabelle 6

p (Torr)	T °K	
	Umlauf- apparat	ebullio- skopisch
195,0	323,15	
237,5	328,15	
289,5	333,15	
350,0	338,15	
400,0	341,65	342,4
450,0	345,5	345,8
500,0	348,65	347,35
550,0	351,2	350,8
600,0	354,15	353,8
650,0	356,7	356,95
700,0	359,15	358,9
755,0	361,65	
760,0	362,0	
800,0	363,7	
850,0	365,8	
900,0	367,75	

isotenoskopisch zu 88,6 °C<sup>17)</sup> bestimmt. Eigene Messungen wurden mit dem Ebullioskop von 69,25 °C bis 85,75 °C und mit der Umlaufapparatur von 50 °C bis 94,6 °C durchgeführt (Tab. 6). Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Der Übergang zwischen den Werten von

<sup>13)</sup> R. LATTEY, J. chem. Soc. London **91**, 1959, 1971 (1907).

<sup>14)</sup> F. KOHLER, Mh. Chem. **82**, 913 (1951).

<sup>15)</sup> F. KOHLER u. E. ROTT, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).

<sup>16)</sup> A. NECKEL u. F. KOHLER, Mh. Chem. **87**, 176 (1956).

<sup>17)</sup> Die Verfasser halten diesen Wert für falsch, da bei dieser Methode Gefahr der Zersetzung besteht. Nach unseren Erfahrungen ist dieser Fehler bei der dynamischen Methode wahrscheinlicher.

KOHLER und den eigenen Messungen ist gut. Die Abweichungen zwischen den nach verschiedenen Methoden gemessenen Werten sind größer, wobei die mit der Umlaufapparatur bestimmten auf einer glatten Kurve liegen.

### Die Konstanten der Dampfdruckgleichung

Zur Wiedergabe der Dampfdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur werden im allgemeinen die AUGUSTSCHE Gleichung

$$\log p = B - \frac{A}{T} \quad (1)$$

oder die Gleichung von DUPRÈ-RANKINE

$$\log p = B - \frac{A}{T} + C \log T \quad (2)$$

benutzt. Nach Gl. (1) ist die Verdampfungsenthalpie

$$\Delta H^{LV} = 2,303 R A \quad (3)$$

temperaturunabhängig, was in nicht zu großen Temperaturbereichen angenähert zutrifft. Es wäre eigentlich besser, stets Gl. (2) zu verwenden, wo

$$\Delta H_{T=0}^{LV} = 2,303 \cdot R \cdot A \quad (4)$$

$$C_p^V - C_p^L = R \cdot C \quad (5)$$

sind und die Verdampfungsenthalpie temperaturabhängig ist, so daß die Bedingung

$$\Delta H_{T=T_{Kr}}^{LV} = 0 \quad (6)$$

erfüllt werden kann. Dem Fehler bei Verwendung von Gl. (1) steht gegenüber, daß Gl. (2) als ein System von drei linearen Gleichungen nur bedingt lösbar<sup>18)</sup> ist, auf Änderungen der Konstanten sehr empfindlich reagiert und die Konstanten leicht physikalisch bedeutungslos<sup>19)</sup> werden.

Um alle Varianten zu prüfen, wurden sowohl zwei- als auch dreikonstantige Gleichungen für die Wiedergabe der Dampfdruckdaten benutzt. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß sich für Monoäthylamin zwei Gleichungen für den zweikonstantigen Ansatz notwendig machen. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 wiedergegeben.

<sup>18)</sup> Ein System von drei linearen Gleichungen mit drei Unbekannten ist eindeutig lösbar, wenn der Rang der Matrix zwei ist, dagegen führt der Rang 1 zu unendlich vielen Lösungen, beim Rang drei ist es unlösbar.

<sup>19)</sup> Es muß sich nach Gl. (3), Gl. (4) oder Gl. (5) ein vernünftiger Wert für die Verdampfungsenthalpie ergeben.

Tabelle 7

	Monoäthylamin		Diäthylamin	Triäthylamin
	< 300 °K	> 300 °K		
A	1472,5	1375	1655,6	1776,0
B	7,95995	7,6430	7,9216	7,78714
A	2319		2120,3	2549,5
C	-6,7		-3,375	-12,54
B	56,0618		17,8305	45,0133

Die Brauchbarkeit der Näherungsformel wird in der folgenden Tab. 8 gezeigt.

Tabelle 8

Monoäthylamin, 2konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	369,9	700,0	1308,5	1350	2446
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	370,8	697,5	1280	1325	2444
Monoäthylamin, 3konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	498	1014	1140,5	1308,5	
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	497,8	1003	1124	1262	
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	1830	2110	2446		
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	1830	2134	2445		
Diäthylamin, 2konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	200,0	500,0	700,0	1364	
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	200,4	500,7	700,5	1376,5	
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	1762	2260	2580		
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	1831	2403	2776		
Diäthylamin, 3konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	400	500	550	900	
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	402,2	501,0	553,0	910	
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	1041	1417	1600	2580	
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	1021	1406	1603	2543	
Triäthylamin, 2konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	195	500	600	700	850
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	194,6	490,2	592	695,3	849,7
Triäthylamin, 3konstantig					
$P_{\text{Mess.}}$ (Torr):	195	350	600	760	900
$P_{\text{berech.}}$ (Torr):	199,2	350,1	593	763,5	901,6

Die Meßwerte werden innerhalb von  $\pm 2\%$  richtig wiedergegeben. Eine Ausnahme machen zwei Werte von Monoäthylamin, wo aber schon die Meßwerte gegenüber dem allgemeinen Trend der Kurve zu hoch liegen dürften, und die Diäthylaminwerte bei höheren Drücken, wo die

nach Abb. 1, also aus einem Druckbereich von etwa 16 Torr ermittelten Konstanten natürlich versagen. In Tab. 9 sind die bisher in der Literatur vorgefundenen Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 9

	A	B	C	D	
Monoäthylamin <sup>1b)</sup>	2093,7	21,55	-4,617	-2,74 · 10 <sup>-4</sup>	I
Monoäthylamin — 5 atm:	1429	7,805			II
Monoäthylamin > 5 atm:	1358	7,603			III
Diäthylamin <sup>4)</sup>	1520	7,512			IV
Diäthylamin <sup>10)</sup>	1127 <sup>21)</sup>	6,97237			V
Triäthylamin <sup>20)</sup>	1838	8,059			VI
Triäthylamin <sup>10)</sup>	1307,8 <sup>22)</sup>	7,00853			VII

Tab. 10 gibt einige mit den unter I—VII angegebenen Konstanten berechnete Werte.

Bis auf die 4konstantige Näherungsformel für Monoäthylamin dürften damit die hier angegebenen Konstanten den Literaturwerten überlegen sein.

Als Siedetemperaturen für 760 Torr berechnen sich aus den zweikonstantigen Ansätzen:

Monoäthylamin:		
290,17 °K	16,76 °C	
Diäthylamin:		
328,45 °K	55,28 ± 0,02 °C	
Triäthylamin:		
362,0 °K	88,85 °C	

#### Die Verdampfungsenthalpien der Äthylamine

Die Konstanten der DUPRÉ-RANKINESchen Gleichung sollten wegen der bei der Ableitung

Tabelle 10

P <sub>Mess.</sub>	P <sub>rech.</sub>	Nr. in Tab. 9	Δ in %
500	498	I	0,4
500	501,3	II	0,2
1569	1873,5	II	20
8071	7993	III	1,0
200	225	IV	12,5
700	711	IV	1,5
200	202	V	1,0
700	701	V	0,15
195	235	VI	20
400	478	VI	19
700	740,5	VI	6
850	874	VI	3
200	915	VII	300
700	1551	VII	120

<sup>20)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II/2, Berlin 1950.

<sup>21)</sup> Statt T steht hier t °C + 220.

<sup>22)</sup> Die in der Originalarbeit angegebenen Dampfdrücke stimmen mit der Gleichung nicht überein (es steht t °C + 272,3 statt T). Die Gleichung liefert viel zu hohe Werte; wahrscheinlich soll statt 272,3 ebenfalls 220 stehen.



dieser Beziehungen gemachten Vereinfachungen nicht direkt zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie benutzt werden. Bekanntlich folgt aus der Gleichgewichtsbedingung längs der Phasengrenze flüssig-dampfförmig reiner Stoffe

$$\Delta H_{(T)}^{LV} = \frac{dp}{dT} \cdot (V^V - V^L) \cdot T. \quad (7)$$

Bei Berücksichtigung des Realgasverhaltens folgt mit der Virialform der Zustandsgleichung und Abbruch nach dem zweiten Glied

$$\Delta H_{(T)}^{LV} = \frac{dp}{dT} \left[ \frac{RT^2}{p} + (B_{(T)} - V_{(T)}^L) \cdot T \right] \quad (8)$$

und mit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{2,303 \cdot A \cdot p}{T^2} + \frac{C \cdot p}{T} \quad (9)$$

$$\Delta H_{(T)}^{LV} = 2,303 \cdot A \cdot R + C \cdot R \cdot T + 2,03 \cdot \frac{A \cdot p}{T} \cdot (B_{(T)} - V_{(T)}^L) + C_p \cdot p \cdot (B_{(T)} - V_{(T)}^L). \quad (10)$$

Mit Gl. (1) genügt wegen der sowieso vorhandenen Vernachlässigungen

$$\Delta H^{LV} = 2,303 \cdot R \cdot A.$$

Diese Werte sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

$\Delta H^{LV}$ (Joule/Mol)	
Monoäthylamin	<300 °K: 28180   >300 °K: 26315
Diäthylamin	31680
Triäthylamin	33985

Zur Auswertung von Gl. (10) wurde der zweite Virialkoeffizient nach WOHL<sup>23)</sup> berechnet<sup>24)</sup>.

$$B_{(T)} = \frac{T \cdot R_{Kr}}{P_{Kr}} \left[ 0,197 - 0,012 \frac{T}{T_{Kr}} - 0,400 \cdot \frac{T_{Kr}}{T} - 0,146 \left( \frac{T_{Kr}}{T} \right)^{3,27} \right]. \quad (11)$$

Das Molvolumen der flüssigen Phase wurde über die Temperaturabhängigkeit der Dichten ermittelt, für die nach SWIFT<sup>25)</sup>

$$\rho_t = \rho_{t'} + \alpha \cdot (t - t') \cdot 10^{-3} + \beta \cdot (t - t')^2 \cdot 10^{-6} \quad (12)$$

<sup>23)</sup> Die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten, dessen Anteil an der Verdampfungsenthalpie 2–4% beträgt, bringt eine Unsicherheit mit sich, da die einzelnen Näherungsformeln sehr unterschiedliche Werte liefern. Gl. (11) gibt für Diäthylamin die experimentellen Werte am besten wieder, z. B. bei 50 °C bestimmten LAMBERT u. Mitarb.<sup>26)</sup>  $B^{50} \text{ °C} = -1200 \text{ cm}^3$ , während sich aus Gl. (11)  $B = -1136 \text{ cm}^3$  berechnen.

<sup>24)</sup> K. WOHL, Z. physik. Chem. (B) **2**, 77 (1929).

<sup>25)</sup> J. SWIFT, J. Amer. chem Soc. **64**, 115 (1942).

<sup>26)</sup> D. LAMBERT u. Mitarb., Proc Roy. Soc. (A) **249**, 414 (1959).

bzw. nach WATSON<sup>27)</sup>

$$\varrho_t = \varrho_t' \cdot \frac{\omega_t}{\omega_t'} \quad (13)$$

gelten, wobei der Expansionsfaktor  $\omega_t$  im Bereich  $0,55 < \frac{T}{T_{Kr}} < 0,95$  durch

$$\omega = 0,1327 - \left(0,117 - 0,012 \frac{p}{p_{Kr}}\right) \cdot \left(0,7071 - \frac{\sqrt{T_{Kr} - T}}{T_{Kr}}\right) \quad (14)$$

berechnet werden kann.

Tabelle 12

$T_{Kr}$	456,35 °K <sup>4)</sup>	496,15 °K <sup>28)</sup>	535,35 °K <sup>28)</sup>
$p_{Kr}$	55,54 atm <sup>4)</sup>	36,58 atm <sup>4)</sup>	30,0 atm <sup>28)</sup>
$\alpha$ <sup>25)</sup>	-1,1153	-1,0375	
$\beta$ <sup>25)</sup>	+1,464	-0,481	

Es wurden obige Werte der reinen Komponenten benutzt (Tab. 12).

Damit wurden folgende Verdampfungsenthalpien bzw. innere Verdampfungsenergien berechnet (Tab. 13).

In Abb. 4 sind die inneren Verdampfungsenergien gegen den jeweiligen Dampfdruck aufgetragen. Extrapolation auf  $p = 0$  führt bei Di- und Triäthylamin zu Werten, die jeweils 1150 Joule  $\text{mol}^{-1}$  unter den mit den zwei-konstantigen Näherungsformeln berechneten Werten der Verdampfungsenthalpie liegen.

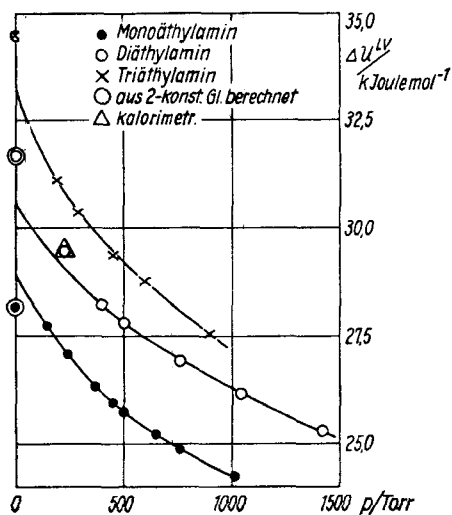


Abb. 4. Die innere Verdampfungsenergie der Äthylamine als Funktion des Gleichgewichtsdampfdrucks

### Korrespondierende Zustände

Ein Vergleich der bei den einzelnen Komponenten erzielten Ergebnisse ist bei Anwendung des Prinzips der korrespondierenden Zu-

<sup>27)</sup> K. M. WATSON, Ind. Engng. **35**, 398 (1943).

<sup>28)</sup> W. HERZ u. E. NEUKIRCH, Z. physik. Chem. **104**, 533 (1923).

Tabelle 13

	T °K	$\Delta H_{LV}$ (Joule mol <sup>-1</sup> )	$\Delta U_{LV}$ (Joule mol <sup>-1</sup> )
Monoäthylamin	255,35	29 870	27 745
	263,9	29 275	27 080
	273,15	28 600	26 325
	277,7	28 280	25 970
	280,0	28 085	25 755
	286,0	27 615	25 240
	289,65	27 300 <sup>29)</sup>	
	290,0	27 290	24 875
	296,95	26 710	24 240
	314,15	25 210	22 595
Diäthylamin	323,15	24 590	21 900
	297,20	31 950	(kalorimetrisch <sup>30)</sup> )
	311,2	30 830	28 240
	316,9	30 465	27 830
	328,43	29 670	26 940
	337,15	29 000	26 195
	347,45	28 195	25 305
Triäthylamin	369,65	26 230	23 155
	323,15	33 805	31 120
	333,15	33 150	30 380
	345,85	32 265	29 390
	354,15	31 655	28 770
	367,85	30 610	27 550

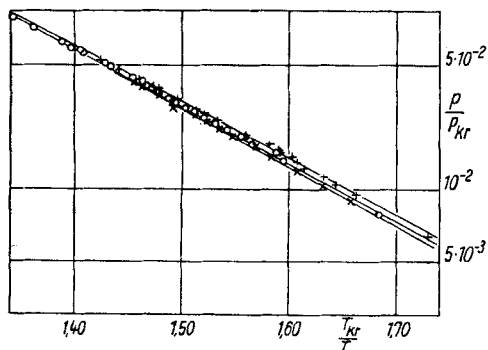


Abb. 5. Die reduzierten Dampfdruckkurven der Äthylamine

stände möglich. GUGGENHEIM<sup>31)</sup> schlägt für  $T > 0,65 T_{Kr}$  die Beziehung

$$\ln p_R = A - \frac{B}{T_R} \quad (15)$$

$$\left( p_R = \frac{p}{p_{Kr}} ; T_R = \frac{T}{T_{Kr}} \right)$$

vor.

In Abb. 5 sind die mit den Werten der Tabelle berechneten reduzierten Größen für die Äthylamine dargestellt.

<sup>29)</sup> J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949.

<sup>30)</sup> N. A. DE KOLOSSOWSKY u. A. ALIMOW, Bull. Soc. chim. France [5], 1, 877 (1934).

<sup>31)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950, S. 142.

Die Linearität ist gut erfüllt. Wegen  $p_R = T_R = 1$  für  $T = T_{Kr}$  sollte  $A = B$  sein. Auch diese Bedingung ist überraschenderweise innerhalb  $\pm 1\%$  erfüllt, wie Tab. 14 zeigt.

Tabelle 14

	A	B	A/B	Mittel
Monoäthylamin	7,44	7,30	1,018	7,37
Diäthylamin	6,94	7,07	0,982	7,005
Triäthylamin	7,78	7,81	0,995	7,795

Schließlich vergleicht Tab. 15 einige korrespondierende Verhältnisse der Äthylamine mit den von GUGGENHEIM<sup>31)</sup> und ROWLINSON<sup>32)</sup> für vollkommene Gase angegebenen, den nach dem LENNARD-JONES<sup>33)</sup> Potential berechneten und den empirisch gefundenen, wie z. B. von PICTET und TROUTON.

Tabelle 15

	$T_{Kr}/T_{0,02}$	$T_{Kr}/T_{Sdp.}$	$\Delta S_{Sdp.}^{LV}/R$	$\Delta S_{0,02}^{LV}/R$
empirisch		1,50	10,4	
vollkommenes Gas	1,723	1,738	9,06	9,0
LENNARD-JONES Pot.		1,612	10,23	
Monoäthylamin	1,56	1,58	11,38	11,10
Diäthylamin	1,55	1,51	10,83	11,75
Triäthylamin	1,55	1,48	10,30	11,25

Dabei bedeutet der Index 0,02 diejenige Temperatur, bei der der Druck 0,02  $p_{Kr}$  beträgt, der Index Sdp. bezieht sich auf den Siedepunkt.

Es zeigt sich, daß alle gefundenen reduzierten Größen innerhalb der Äthylamine korrespondieren, im Wert aber von den reduzierten Größen für vollkommene Gase abweichen. Die vom Monoäthylamin zum Triäthylamin abnehmende Tendenz zur Assoziation infolge schwacher Wasserstoffbrückenbildung tritt nur in der Verdampfungsentropie am Siedepunkt zutage.

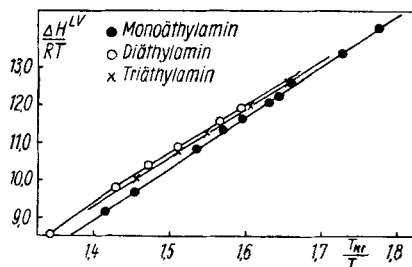


Abb. 6. Die reduzierten Verdampfungsentropien der Äthylamine

<sup>32)</sup> J. S. ROWLINSON, Liquids and liquid mixtures, London 1959.

<sup>33)</sup> Nach J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954.

Die Arbeiten wurden im Rahmen der Vertragsforschung der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ durchgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

### Benutzte Formelzeichen

A, B, C, D	Konstanten der Dampfdruckgleichung
$B_{(T)}$	2. Virialkoeffizient
$C_p$	Molwärme bei konstantem Druck
$\Delta H^{LV}$	Verdampfungsenthalpie
R	Allgemeine Gaskonstante
$\Delta S^{LV}$	Verdampfungsentropie
T	Absolute Temperatur
$\Delta U^{LV}$	Innere Verdampfungsenergie
V	Molvolumen
$n_D$	Brechungsindex (D-Linie des Na)
p	Dampfdruck
t	Temperatur in Celsiusgraden
$\alpha, \beta$	Konstanten der Temperaturabhängigkeit der Dichte
$\rho$	Dichte
$\omega$	Expansionsfaktor

Der obere Index L bezieht sich auf die flüssige, der obere Index V auf die dampfförmige Phase. Der untere Index Kr bezieht sich auf den kritischen Punkt, der untere Index R gibt eine reduzierte Größe an.

Merseburg, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg,  
Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1961.