

# Die Verdampfungsenthalpie des Methylformiats

Von M. ROTHER und H. J. BITTRICH

Mit 3 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Aus nach der dynamischen Methode gemessenen Dampfdruckwerten des Methylformiats werden Dampfdruckgleichungen aufgestellt und daraus mit Hilfe des zweiten Virialkoeffizienten die Verdampfungsenthalpien berechnet. Die berechneten Werte stimmen mit kalorimetrisch gemessenen gut überein. Die reduzierte Dampfdruckgleichung gibt im Untersuchungsbereich eine Gerade, deren Konstanten  $A = 7,55$  und  $B = 7,28$  größer sind als die von GUGGENHEIM für Moleküle mit kugelsymmetrischen Kraftfeldern angegebenen. Die Verdampfungsentropie ist am Siedepunkt größer als die nach der Regel von PICTET-TROUTON errechnete.

---

## Einleitung

Die Dampfdrucke des Methylformiats wurden von YOUNG<sup>1)2)</sup> zwischen 50 °C und dem kritischen Druck gemessen. Die anderen Werte wurden durch Extrapolation der Dampfdruckkurve gewonnen. Die von STAGE<sup>3)</sup> zitierten Werte wurden mit Hilfe eines von ihm entwickelten Interpolationsverfahrens für homologe Reihen aus Dampfdrucken anderer niederer Ester berechnet. STULL<sup>4)</sup> ermittelte die Dampfdrucke des Methylformiats aus den bis dahin in der Literatur angegebenen Werten — d. h. im wesentlichen die von YOUNG<sup>1)2)</sup> — durch Ausgleich mit Hilfe des COX-Diagramms. Im Rahmen der Untersuchungen des Flüssigkeits-Dampfgleichgewichtes des Systems Methylformiat-Dimethylformamid wurden deshalb die Dampfdrucke des Methylformiats nach der dynamischen Methode zwischen 250 und 760 Torr bestimmt.

## Experimentelles

Die Messungen wurden isobar mit Hilfe der Umlaufapparatur von H. RÖCK und L. STEG<sup>5)</sup> durchgeführt. Zur Herstellung des konstanten

---

<sup>1)</sup> S. YOUNG, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **12**, 374 (1910).

<sup>2)</sup> S. YOUNG u. G. L. THOMAS, J. chem. Soc. London **63**, 1191 (1893).

<sup>3)</sup> H. STAGE, Z. für Fette u. Seifen **55**, 217 (1953).

<sup>4)</sup> D. R. STULL, Ind. Engng. Chem. **39**, 519 (1947).

<sup>5)</sup> H. RÖCK u. L. STEG, Z. physik. Chem. NF, **3**, 355 (1955).

Meßdruckes diente der von H. BRANDT und H. RÖCK<sup>6)</sup> vorgeschlagene Manostat in etwas veränderter Form. An Stelle des Reduzierventils wurde ein zweites 20-l-Puffervolumen angebracht, in welchem mit Hilfe einer Maxima-Minima-Pumpenschaltung ein etwas geringerer Druck als der Meßdruck eingestellt wurde. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers von etwa 100  $\Omega$  und einer Meßbrücke in THOMSON-Schaltung gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug  $\pm 0,05^\circ$  und die der Druckmessung  $\pm 0,5$  Torr.

### Reinigung der Substanz

Für die Untersuchungen stand ein technisches Produkt zur Verfügung. Dieses wurde mit calciniertem  $K_2CO_3$  und  $P_2O_5$  behandelt und in einer Füllkörperkolonne mehrfach rektifiziert. Da sich der Brechungsindex des Esters nach längerem Stehen änderte, wurde stets frisch gereinigtes Produkt verwendet, das folgende physikalische Eigenschaften hatte:

gemessene Werte	Literaturwerte <sup>7)</sup>
$Kp_{.760\text{ Torr}}$ : 31,67 $^\circ\text{C}$	$Kp_{.760\text{ Torr}}$ : 31,5–32,3 $^\circ\text{C}$
$n_D^{20^\circ\text{C}}$ : 1,3434	$n_D^{20^\circ\text{C}}$ : 1,3433
$D^{15^\circ\text{C}}$ : 0,9814	$D^{15^\circ\text{C}}$ : 0,9815.

Zur Wiedergabe der Dampfdruckkurve wurde die AUGUSTSche Gleichung (8)

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

und die Gleichung von DUPRÉ-RANKINE<sup>8)</sup>

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

benutzt. Für die erstere wurden folgende Konstanten errechnet:

$$A = 1570,3, \quad B = 8,0322^9).$$

Die damit berechneten Dampfdrucke sind in Tab. 2 enthalten. Die maximale Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten beträgt weniger als 1,5%. Die Konstanten der DUPRÉ-RANKINESchen Gleichung haben folgende Werte:

$$A = 1821,74; \quad C = -2,1922; \quad B = 14,3026.$$

<sup>6)</sup> H. BRANDT u. H. RÖCK, Chem.-Ing. Technik 25, 511 (1953).

<sup>7)</sup> A. WEISSBERGER, Organic Solvents, New York (1955) S. 154.

<sup>8)</sup> A. EUCKEN, Grundriß d. physik. Chem. 6. Auflage Leipzig 1948, S. 293.

<sup>9)</sup> Im LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960 Bd. 2, Teil 2, S. 110 sind folgende Konstanten angegeben:  $A = 1587$ ;  $B = 13250$  für  $T = 250^\circ$  bis  $300^\circ\text{K}$ ;  $A = 1466$ ;  $B = 7,699$  für  $T = 300^\circ$  bis  $350^\circ\text{K}$ .

Die damit berechneten Dampfdrucke sowie die Differenz  $\Delta P$  zwischen den gemessenen und berechneten Werten sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben. Die maximale Differenz beträgt 0,8%.

Tabelle 1 a—c

P (Torr)	67,7	117,6	195,0	309,4	476,4	707,9	760,0	102,9
T °K	253,2	263,2	273,2	283,2	293,2	303,2	304,2	313,2
a) Dampfdruckwerte von S. YOUNG								
p (Torr)	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0
T °K	180,9	187,3	191,8	194,9	199,2	206,1	213,9	218,7
p (Torr)	10,0	20,0	40,0	60,0	100	200	300	
T °K	225,1	234,1	244,6	251,5	260,4	272,8	282,2	
p (Torr)	400	500	600	760	900	1000		
T °K	288,7	294,1	298,8	305,1	309,8	312,9		
b) Dampfdruckwerte von H. STAGE								
p (Torr)	1	5	10	20	40	60	100	
T °K	199,0	216,2	225,2	234,0	244,5	251,3	260,3	
p (Torr)	200	400	760					
T °K	274,0	289,2	305,2					
c) Dampfdruckwerte von D. R. STULL								

Tabelle 2

$P_{\text{exp}}$		Ber. nach Gl. 1		Ber. nach Gl. 2	
T °K	Torr	P Torr	$\Delta P$ %	P Torr	$\Delta P$ %
278,45	250	247,0	1,2	249,7	0,1
282,39	300	296,1	1,3	301,1	0,4
285,86	350	345,9	1,2	347,8	0,6
288,89	400	395,0	1,3	400,2	0,0
291,69	450	445,4	1,0	450,3	0,1
294,27	500	496,5	0,7	501,1	0,2
295,68	530	526,4	0,7	530,7	0,1
297,06	560	557,3	0,5	561,1	0,2
298,75	600	597,0	0,5	600,4	0,1
300,18	630	632,5	0,4	635,1	0,8
301,12	660	656,7	0,5	658,9	0,2
302,67	700	698,3	0,2	699,8	0,0
303,80	730	730,0	0,0	730,7	0,1
304,83	760	760,0	0,0	760,0	0,0

### Die Verdampfungsenthalpie des Methylformiats

Die Verdampfungsenthalpie des Methylformiats wurde von J. C. BROWN<sup>10)</sup> gemessen, indem er die zur Verdampfung einer gegebenen Menge notwendige elektrische Energie bestimmte. J. H. MATHEWS<sup>11)</sup> wiederholte die Messungen mit Hilfe einer verbesserten auf demselben Prinzip beruhenden Apparatur. Sie gaben folgende Werte an:

$$\Delta H^{LV} = 27750 \text{ J mol}^{-1} \text{ (BROWN)}$$

$$\Delta H^{LV} [304,5^\circ\text{K}] = 28234 \pm 0,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ (MATHEWS)}.$$

In einigen Handbüchern für Chemie findet man ferner den Wert

$$\Delta H^{LV} [290,2^\circ\text{K}] = 29500 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^{12)}$$

ohne Quellenangabe. Nach Gleichung (1) wurde für die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H^{LV} = AR \cdot 2,303$  der temperaturunabhängige Wert

$$\Delta H^{LV} = 30058 \text{ J mol}^{-1}$$

berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie wurde mit Hilfe der DUPRÉ-RANKINESCHEN Gleichung unter Berücksichtigung des Realgasverhaltens berechnet nach:

$$\Delta H_{(T)}^{LV} = 2,303 \cdot A \cdot R + B \cdot R \cdot T + 2,303 \frac{A \cdot P}{T} (B_{(T)} - V_{(T)}) + B \cdot P (B_{(T)} - V_{(T)}^L). \quad (3)$$

Die zweiten Virialkoeffizienten wurden durch Extrapolation der Werte von J. LAMBERT und Mitarbeiter<sup>13)</sup> mit Hilfe der dreikonstantigen empirischen Gleichung

$$B_{(T)} = b - \frac{a}{T} - \frac{c}{T^2} \quad (4)$$

erhalten. Die Volumina der flüssigen Phase wurden aus Meßwerten von J. TIMMERMANS und M. HENNAUT-ROLAND<sup>14)</sup> graphisch interpoliert. Die berechneten Verdampfungsenthalpien und die inneren Verdampfungsenthalpien sind in Tab. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Die nach Gleichung (3) berechnete Verdampfungsenthalpie beim normalen

<sup>10)</sup> J. C. BROWN, J. chem. Soc. Kondon **73**, 987 (1903).

<sup>11)</sup> J. H. MATHEWS, Amer. chem. Soc. **48**, 573 (1926).

<sup>12)</sup> J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemie u. Physik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 714.

<sup>13)</sup> J. LAMBERT u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **249**, 414 (1959).

<sup>14)</sup> J. TIMMERMANS u. M. HENNAUT-ROLAND, J. Chim. physique **27**, 428 (1930).

Siedepunkt weicht nur um 0,6% von dem von MATHEWS gemessenen und um 1,1% von dem von BROWN gemessenen Wert ab. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der inneren Verdampfungsenergie vom Sättigungsdruck.

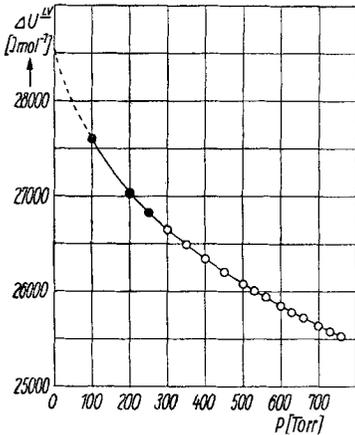


Abb. 1. Druckabhängigkeit der inneren Verdampfungsenergie. ○ Meßwerte, ● extrapolierte Werte

Tabelle 3

$T_{\circ K}$	$\Delta H_{LV}$ J mol <sup>-1</sup>	$\Delta U_{LV}$ J mol <sup>-1</sup>
260,3	29760	27603
273,8	29310	27035
278,5	29142	26828
282,4	28995	26649
285,9	28862	26487
288,9	28740	26340
291,7	28628	26204
294,3	28523	26078
295,7	28463	26010
297,1	28405	25937
298,8	28331	25849
300,2	28277	25783
301,1	28225	25723
302,7	28157	25642
303,8	28108	25584
304,8	28068	25527

### Korrespondierende Zustände

Die Übereinstimmung der Meßwerte mit dem Prinzip der korrespondierenden Zustände wurde geprüft. Dazu wurden die kritischen Daten von S. YOUNG<sup>2)</sup> benutzt:

$$T_{kr} = 214^{\circ}K$$

$$P_{kr} = 4503 \text{ Torr.}$$

Die von GUGGENHEIM<sup>15)</sup> vorgeschlagene Beziehung

$$\ln P_R = A - \frac{B}{T_R} \quad (5)$$

$\left(P_R = \frac{P}{P_{kr}}; T_R = \frac{T}{T_{kr}}\right)$  ist über den gesamten Meßbereich erfüllt (Abb. 2 und Tab. 4).

Lediglich die errechneten Werte für 100 und 200 Torr weichen ab. Wegen  $P_R = T_R$  bei  $T = T_{kr}$  sollte  $A = B$  sein. Auch diese Bedingung ist recht gut erfüllt:

$$A = 7,554; \quad B = 7,281; \quad \frac{A}{B} = 1,037.$$

Abb. 3 zeigt, daß auch  $\Delta H_{LV}/RT$  eine lineare Funktion von  $\frac{1}{T_R}$  ist.

<sup>15)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950, S. 142.

In Tab. 5 werden schließlich einige korrespondierende Verhältnisse des Methylformiats mit den von GUGGENHEIM<sup>15)</sup> und ROWLINSON<sup>16)</sup> für vollkommene Gase angegebenen, den nach dem LENNARD-JONES Poten-

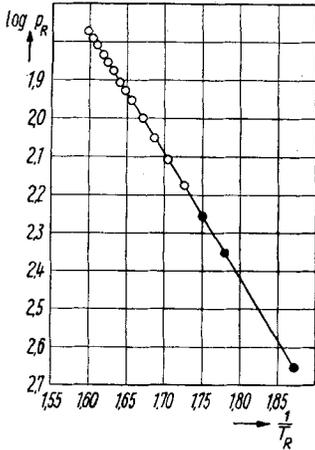


Abb. 2. Abhängigkeit des reduzierten Druckes  $P_R$  von der reduzierten Temperatur

$$T_R \log P_R = f\left(\frac{1}{T_R}\right).$$

○ Meßwerte, ● extrapolierte Werte

Tabelle 4

$P_R$	$\frac{1}{T_R}$	$\frac{\Delta H^{LV}}{R T}$
0,00222	1,871	13,759
0,00444	1,779	12,884
0,00555	1,750	12,594
0,00666	1,725	12,359
0,00777	1,704	12,152
0,00888	1,686	11,975
0,00999	1,670	11,810
0,01110	1,655	11,666
0,01177	1,648	11,584
0,01244	1,640	11,509
0,01332	1,631	11,415
0,01399	1,623	11,338
0,01466	1,618	11,281
0,01555	1,610	11,196
0,01621	1,604	11,136
0,01688	1,598	11,078
0,02000	1,575	10,848

Tabelle 5

	$T_{kr}/T_{0,02}$	$T_{kr}/T_{Sdp}$	$S_{Sdp/R}^{LV}$	$S_{0,02/R}^{LV}$
empirisch		1,50	10,4	
vollkommenes Gas	1,723	1,738	9,06	9,0
LENNARD-JONES Pot.		1,612	10,23	
Methylformiat	1,575	1,598	11,078	10,85

Der Index 0,02 bezieht sich auf diejenige Temperatur, bei der der Druck 0,02  $P_{kr}$  beträgt. Der Index Sdp bezieht sich auf den Siedepunkt.

tial<sup>17)</sup> berechnet und den empirisch von PICTET und TROUTON und von GULDBERG gefundenen verglichen. Die Werte des Esters kommen den

<sup>15)</sup> J. S. ROWLINSON, Liquids and liquid mixtures, London 1959.

<sup>17)</sup> Nach J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTIUS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954.

nach dem LENNARD-JONES-Potential berechneten am nächsten, weichen aber in der Verdampfungsentropie deutlich von dem Wert nach PICTET-TROUTON ab.

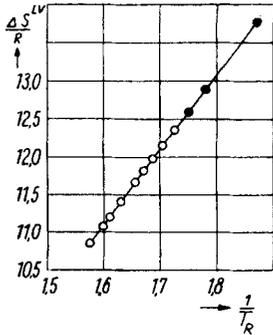


Abb. 3. Abhängigkeit der durch R dividierten Verdampfungsentropie von der reduzierten Temperatur

$$\frac{\Delta H^{LV}}{R T} = f\left(\frac{1}{T_R}\right).$$

○ Meßwerte, ● extrapolierte Werte

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

### Benutzte Formelzeichen

p	Druck in Torr
T	Temperatur in °K
$P_{kr}$	kritischer Druck
$T_{kr}$	kritische Temperatur
$P_R$	reduzierter Druck
$T_R$	reduzierte Temperatur
$V_{(T)}^L$	Volumen der flüssigen Phase
$\Delta H^{LV}$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta U^{LV}$	innere Verdampfungsenergie
$\Delta S^{LV}$	Verdampfungsentropie
R	Gaskonstante
$B_{(T)}$	2. Virialkoeffizient.

Merseburg, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1962.