

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

X. Die Dampfdruckkurven

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925.

Wir haben bei den bisherigen Betrachtungen¹ der Einfachheit halber der hypothetischen Dampfdruckkurve die Formel von Raoult-van't Hoff zugrunde gelegt. Es soll nun untersucht werden, inwieweit diese Näherung berechtigt ist und welche Fehler daraus entstehen können.

Zur Ableitung der strengeren Dampfdruckkurve muß man von der van der Waals'schen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad (1)$$

ausgehen. Als einzige Voraussetzung ist hierbei notwendig, daß man die Gasphase als »ideal« betrachten kann², was bei den praktisch auftretenden Verdünnungen mit hinreichender Genauigkeit zutrifft. Wenn man sich den Ausführungen van Laars, beziehungsweise Kremann's³ anschließt, erhält man schließlich für den Dampfdruck der einen Komponente die Formel

$$p_1 = P_1 (1-x) e^{\frac{\alpha}{RT}} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2} \quad (2a)$$

Für die zweite Komponente gilt ähnlich

$$p_2 = P_2 x e^{\frac{\alpha}{RT} \frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2}} \quad (2b)$$

Die beiden Größen α und r sind durch folgende Beziehung gegeben:

$$\alpha = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \quad r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}$$

während b_1 und b_2 , beziehungsweise a_1 und a_2 für binäre Gemische durch die Gleichungen verknüpft sind:

¹ Sitzungsber. d. W. Akad. [2], 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 (1924)

² Van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem., 72, 723 (1910).

³ Die binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart (1916).

$$\begin{aligned}
 a &= (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2 \\
 b &= (1-x) b_1 + x b_2 \\
 a_{12} &= \sqrt{a_1 a_2} \pm C.
 \end{aligned}$$

Die Konstante C kann in den meisten Fällen wegen ihrer Kleinheit gegenüber dem Wurzelausdruck vernachlässigt werden. Die c -Potenz in den Formeln (2 a) und (2 b) ist bekanntlich größer als 1, so daß die Kurven nach van Laar für normales Verhalten normaler Systeme über den nach Raoult-van't Hoff berechneten liegen.

Wir haben nun bei der Aufsuchung von Molekülverbindungen stets nur negative Abweichungen der gefundenen Kurve von der hypothetischen berücksichtigt, diese werden aber bei Zugrundelegung der van Laarschen Gleichungen noch größer. Die gezogenen Schlüsse erhalten daher bei Heranziehung der strengeren Gleichungen (2 a) und (2 b) eine noch breitere Basis und solange man sich auf qualitative Aussagen beschränkt, erscheint die Vereinfachung durch Benützung der Raoult-van't Hoff'schen Formel vollkommen zulässig. Dies ist wichtig, da man häufig gezwungen ist, auf die Vereinfachung zurückzugreifen, weil die erforderlichen Daten für die Berechnung der strengeren Kurven zumeist nicht vorliegen oder zeitraubende Arbeiten zu ihrer Feststellung notwendig wären.

Wir wollen nun untersuchen, ob der Vergleich reeller Dampfdruckkurven mit der Raoult-van't Hoff'schen Kurve zu quantitativen Schlüssen berechtigt. Das Raoult-van't Hoff'sche Gesetz gilt nur für stark verdünnte Lösungen, wo es so ausgesprochen werden kann, daß der Partialdruck der Komponente des binären Gemisches gegeben ist durch das Produkt aus dem Dampfdruck der reinen Substanz und dem Molbruch der betreffenden Komponente:

$$p_1 = P_1 (1-x) \quad (3 a)$$

$$p_2 = P_2 x \quad (3 b)$$

Die Erweiterung desselben durch Dolezalek¹ auf sämtliche Mischungsverhältnisse zweier flüchtiger Stoffe gilt nur, wenn

$$b_1 \sqrt{a_2} = b_2 \sqrt{a_1},$$

was gewöhnlich nicht zutrifft. Aus den Abweichungen reeller Dampfdruckkurven von der nach Raoult-van't Hoff gerechneten Kurve können daher quantitative Schlüsse nicht gezogen werden.

In unseren früheren Untersuchungen haben wir wiederholt aus der Lage der maximalen Abweichung der gefundenen Dampfdruckkurve von der hypothetischen unter bestimmten Umständen Schlüsse auf die Formel der Molekülverbindung gezogen. Es war daher von besonderem Interesse, zu prüfen, wo die maximalen Abweichungen zwischen der Raoult-van't Hoff'schen Kurve und der van Laarschen liegen, beziehungsweise, ob sich in unseren Fällen

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 64, 727 (1908); 71, 194 (1910).

durch Überlagerung eine Verschiebung der maximalen Abweichungen ergeben konnte. Die Differenz ergibt sich durch Subtraktion von (2) und (3) zu

$$\Delta = P_1 (1-x) e^{\frac{\alpha}{RT(1+rx)^2}} - P_1 (1-x). \quad (4)$$

Wir setzen der Einfachheit halber

$$\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2} = A$$

und erhalten durch Differentiation

$$\frac{d\Delta}{dx} = P_1 (1-x) e^A \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{2x}{(1+rx)^3} - P_1 e^A + P_1. \quad (5)$$

Für Δ_{\max} wird (5) gleich Null:

$$(1-x) e^A \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{2x}{(1+rx)^3} - e^A + 1 = 0 \quad (6)$$

und durch Umformung erhält man daraus

$$2 \frac{1-x}{x(1+rx)} - \frac{1}{A} \frac{e^A - 1}{e^A} = 0. \quad (7)$$

Die Gleichung (7) gestattet nun, auf graphischem Weg den Wert von x zu bestimmen, der der maximalen Abweichung entspricht. Zum Zweck der numerischen Auswertung war es jedoch notwendig, zuerst die in A enthaltenen Größen α und r für die in Frage kommenden Stoffe zu berechnen.

Die Größen α und r sind ihrerseits abhängig von den beiden charakteristischen Größen a und b der Gleichung (1). a und b sind nun, streng genommen, keine Konstanten, sondern stellen Funktionen der Temperatur und des Volumens dar, die man nur innerhalb eines mehr oder weniger engen Temperaturbereiches als konstant auffassen kann. Um den Umfang des Bereiches festzulegen, in dem wir für unsere Zwecke die Variation des Wertes vernachlässigen könnten, berechneten wir aus den Dichtebestimmungen von Young¹ a und b für n -Pentan von 10 zu 10°.

Da bei Flüssigkeiten der äußere Druck gegenüber dem Binnendruck zu vernachlässigen ist, geht Gleichung (1) in die Form

$$\frac{a}{v^2} (v-b) = RT$$

über, in welcher sie Lewis² zur Berechnung von a und b empfohlen hat. Die Tabelle 1 enthält die gefundenen Werte.

¹ Dublin Proc., 12, 374 (1910).

² Zeitschr. f. phys. Chemie, 32, 382 (1900).

Tabelle 1.

Intervall	a (in Literatm.)	b (in Litern)
0—10°	11·44	0·08726
10—20°	11·47	0·08734
20—30°	11·71	0·08791
30—40°	11·75	0·08799

Für unsere Rechnungen kann man daher mit hinreichender Genauigkeit a und b im Intervall von 0—20° als konstant annehmen. Traube¹ hat nun für eine große Anzahl von Stoffen den Wert der beiden Größen bei 0° berechnet, ähnlich Kremann² für etwas höhere Temperaturen. Wir konnten demnach diese Werte benutzen. Die für unsere Rechnungen noch fehlenden Werte haben wir nach den Messungen von Young zwischen 0 und 20° bestimmt und gemeinsam mit den übrigen Zahlen in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Substanz	a	b	Autor
m -C ₆ H ₅ .CH ₃ .OH	17·1	0·0892	Traube
H ₂ O	2·5	0·0174	"
CH ₃ OH	5·4	0·0330	"
C ₂ H ₅ OH	7·0	0·0467	"
C ₃ H ₇ OH	9·7	0·0608	"
CH ₃ .CO.CH ₃	7·3	0·0563	"
C ₂ H ₅ .O.C ₂ H ₅	10·0	0·0781	"
H.COO.CH ₃	6·3	0·0474	"
H.COO.C ₂ H ₅	8·2	0·0619	"
H.COO.C ₃ H ₇	10·8	0·0761	Weißenberger und Schuster
H.COO.C ₅ H ₁₁	16·05	0·106	Kremann
CH ₃ .COO.CH ₃	8·6	0·0613	Traube
CH ₃ .COO.C ₂ H ₅	10·6	0·0768	"
CH ₃ .COO.C ₃ H ₇	13·0	0·0905	Weißenberger und Schuster
CH ₃ .COO.C ₅ H ₁₁	18·0	0·120	Kremann
C ₂ H ₅ .COO.CH ₃	10·5	0·0751	Weißenberger und Schuster
C ₂ H ₅ .COO.C ₃ H ₅	12·9	0·0902	"
C ₃ H ₇ .COO.CH ₃	13·0	0·0897	"
i -C ₃ H ₇ .COO.CH ₃	12·7	0·0900	"
i -C ₃ H ₇ .COO. i -C ₃ H ₇	14·0	0·114	"
n -C ₅ H ₁₂	11·5	0·0874	"
i -C ₅ H ₁₂	11·3	0·0875	Traube
C ₆ H ₁₄	13·9	0·1011	"
C ₈ H ₁₈	18·5	0·1281	"
C ₈ H ₁₂	12·2	0·0848	"

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 68, 289 (1910).

² Die binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart (1916).

(Fortsetzung der Tab. 2).

Substanz	a	b	Autor
C_6H_6	10·3	0·0703	Traube
$C_6H_5 \cdot CH_3$	13·0	0·0858	»
$CHCl_3$	9·1	0·0646	»
CCl_4	10·1	0·0757	»
CS_2	6·8	0·0475	»

Die Betrachtung dieser Tabelle läßt verschiedene Regelmäßigkeiten erkennen. Bei den Alkoholen, denen aus systematischen Gründen das Wasser vorangestellt ist, steigen die Werte von a und b regelmäßig an, ebenso ergeben sich bei den Estern und Kohlenwasserstoffen gesetzmäßige Änderungen des Zahlenwertes der Konstanten. Isomere Substanzen haben ziemlich ähnliche Werte, so z. B. $CH_3 \cdot COO \cdot C_3H_7$, $C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$, $C_3H_7 \cdot COO \cdot CH_3$ und $i-C_3H_7 \cdot COO \cdot CH_3$; oder $n-C_5H_{12}$ und $i-C_5H_{12}$.

Unter den Reihen von binären Systemen, welche wir früher untersucht haben, wählten wir für unsere weiteren Rechnungen diejenige aus, bei welcher als zweite Komponente das m -Kresol verwendet worden war, weil in dieser Reihe die meisten Beobachtungsdaten vorlagen. Die von uns bestimmten Werte von a und r für diese Systeme sind nun in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Tabelle 3.

Binäre Systeme mit m -Kresol.

Erste Komponente	a	r
H_2O	906·1	+ 4·13
CH_3OH	139·6	+ 1·70
C_2H_5OH	18·05	+ 0·910
C_3H_7OH	3·10	+ 0·467
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	0·375	+ 0·584
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	3·51	+ 0·142
$H \cdot COO \cdot CH_3$	27·64	+ 0·882
$H \cdot COO \cdot C_2H_5$	0·00123	+ 0·441
$H \cdot COO \cdot C_3H_7$	1·05	+ 0·172
$H \cdot COO \cdot C_5H_{11}$	5·51	+ 0·158
$CH_3 \cdot COO \cdot CH_3$	0·284	+ 0·455
$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$	1·63	+ 0·161
$CH_3 \cdot COO \cdot C_3H_7$	3·74	+ 0·0144
$CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$	8·03	+ 0·257
$C_2H_5 \cdot COO \cdot CH_3$	1·09	+ 0·188
$C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$	3·77	+ 0·0111
$C_3H_7 \cdot COO \cdot CH_3$	3·37	+ 0·00577
$i-C_3H_7 \cdot COO \cdot CH_3$	4·04	+ 0·00889
$i-C_3H_7 \cdot COO \cdot i-C_3H_7$	12·71	+ 0·216
$n-C_5H_{12}$	5·20	+ 0·0206
$i-C_5H_{12}$	5·73	+ 0·0194

(Fortsetzung der Tab. 3).

Erste Komponente	α	r
C_6H_{11}	7·08	- - 0·118
C_8H_{18}	10·14	--- 0·304
C_6H_{12}	2·51	+ 0·0519
C_6H_6	0·0567	+ 0·269
$C_6H_5 \cdot CH_3$	1·75	+ 0·0396
$CHCl_3$	0·211	+ 0·409
CCl_4	2·10	+ 0·178
CS_2	11·94	+ 0·878

Aus theoretischen Gründen findet sich wieder das Wasser an die Spitze gestellt, wiewohl dieses System bloß hypothetisch ist.

Wie leicht ersichtlich, kann sich r als kleinstem Wert -1 nähern. Wenn $b_1 > b_2$ ist, wird der Zähler, absolut genommen, kleiner als der Nenner.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche wir in Tab. 2 bei den Werten von a und b feststellen konnten, finden sich hier wieder. r als reine b -Funktion enthält alle Regelmäßigkeiten der b -Werte. So sieht man bei den Systemen mit Alkoholen, denen das System mit Wasser vorangeht, ein regelmäßiges Abfallen der r -Werte. Ein ähnlicher Reihenabfall ist auch beim Beeinflussungsfaktor α zu erkennen, doch kommt dieser Regelmäßigkeit keine allgemeine Bedeutung zu,

da für α das Verhältnis $\frac{a}{b^2}$ maßgebend ist und daher zwei Faktoren übereinander greifen. So sieht man denn auch bei den Estergemischen Sprünge in den Werten, die auf obigem Einfluß beruhen. Hingegen bestätigt sich auch hier die bereits an den Werten der Tab. 2 gemachte Erfahrung, daß isomeren Stoffen sehr nahe liegende Zahlenwerte von α und r zukommen.

Nun war das gesamte Zahlenmaterial zur Aufwertung der Gleichung (7) gegeben und man konnte an die Ermittlung der Werte von $x_{\Delta \max}$ schreiten. Dabei zeigte sich, daß die Zahlenwerte von $1 - x_{\Delta \max}$ sehr nahe beieinander lagen. Es genügte vollständig, auf Zehnerpotenzen abgerundete Werte von α und r zu verwenden. Auf diese Art ließen sich alle Systeme zu Gruppen nachstehender Art zusammenfassen.

Tabelle 4.

Anzahl der Systeme	α (abgerundet)	r (abgerundet)	$1 - x_{\Delta \max}$
1	1000	+ 4	0·33
1	100	+ 1	0·41
3	10	+ 1	0·43
2	10	+ 0·01	0·32
5	10	- 0·1	0·30
7	1	+ 0·1	0·36

(Fortsetzung von Tab. 4).

Anzahl der Systeme	α (abgerundet)	r (abgerundet)	$1-x_{\Delta \max}$
1	1	-0.01	0.34
4	1	-0.01	0.33
3	0.1	+0.1	0.38
1	0.1	+1	0.45
1	0.001	+0.1	0.37

Man erkennt, daß die maximale Abweichung zwischen den nach Raoult-van't Hoff berechneten Kurven und den van Laar'schen in den von uns untersuchten 29 Systemen fast immer am selben Punkt oder in dessen nächster Nähe liegt, nämlich ungefähr bei 0.34, d. h., bei einem Molverhältnis 2:1. Nun folgen die Molekülverbindungen, welche von den einwertigen Phenolen gebildet werden, sämtlich dem Typus 2:1 und die Maximalabweichung der reellen Dampfdruckkurve von der hypothetischen nach Raoult-van't Hoff liegt beim Molekülverhältnis 2:1. Legen wir demnach an Stelle der Raoult-van't Hoff'schen Beziehung die Gleichungen (2 a) und (2 b) zugrunde, so tritt keine oder nur eine geringfügige Verschiebung des Maximums ein, die innerhalb der Versuchsfehlergrenze bleibt. Sein Wert wird aber noch vergrößert. Unsere Schlüsse bleiben daher nicht nur aufrecht, sondern man erkennt auch, daß es vollkommen berechtigt war, wenn wir uns der Einfachheit halber bei unseren Vergleichen auf die Raoult-van't Hoff'sche Kurve bezogen.

Aus der Zusammenstellung in Tab. 4 ist zu entnehmen, daß sich bei konstantem r die maximale Abweichung mit wachsendem α gegen ein kleineres x verschiebt, bei konstantem α und wachsendem r gegen ein größeres x .

Man erkennt aus Tab. 4 auch, daß es nur bei negativen Abweichungen zulässig ist, sich der Vereinfachung mittels der Formel von Raoult-van't Hoff zu bedienen, daß es hingegen unzulässig erscheint, positive Kurven in der gleichen Weise zu beurteilen, da dann eine vollkommen normale Kurve vorliegen kann und die eben berechneten Abweichungen dennoch eine Dissoziation oder sonst eine Veränderung im Molekülverband vortäuschen.

Wir haben schließlich für eine Anzahl von Systemen den ganzen Verlauf der van Laar'schen Dampfdruckkurve für 20° genau berechnet und die erhaltenen Werte neben die Hilfskurve von Raoult-van't Hoff bei der gleichen Temperatur gestellt, um uns Rechenschaft von den gesamten Abweichungen zu geben. Die nachfolgenden Tabellen bringen diese Zusammenstellung. Die Zahlenwerte für die Systeme mit Methyl- und Äthylalkohol sind nicht angeführt, weil die van Laar'sche Gleichung nur für normale Flüssigkeiten streng zutrifft und die Alkohole bekanntlich stark assoziiert sind. Tatsächlich ergibt sich bei Methylalkohol eine Abweichung von etwa 40%, bei Äthylalkohol eine solche von etwa 10%.

Tabelle 5.

Aceton—*m*-Kresol.

$\alpha = 0.375$

$r = +0.584$

$1-x$	van Laar	Raoult-van't Hoff
0.1	18.06	17.76	0.10
0.2	36.09	35.93	0.16
0.3	54.10	53.89	0.21
0.4	72.07	71.85	0.22
0.5	90.02	89.82	0.20
0.6	107.96	107.78	0.18
0.7	125.87	125.74	0.13
0.8	143.78	143.70	0.08
0.9	161.69	161.67	0.02

Tabelle 6.

Äthyläther—*m*-Kresol.

$\alpha = 3.51$

$r = +0.142$

$1-x$	van Laar	Raoult-van't Hoff	Δ
0.1	47.49	43.28	4.21
0.2	93.33	86.56	6.77
0.3	137.74	129.83	7.91
0.4	181.01	173.11	7.90
0.5	223.38	216.39	6.99
0.6	265.16	259.67	5.49
0.7	306.74	302.95	3.79
0.8	348.15	346.22	1.93
0.9	390.06	389.50	0.56

Tabelle 7.

Benzol—*m*-Kresol.

$\alpha = 0.0567$

$r = +0.269$

$1-x$	van Laar	Raoult-van't Hoff	Δ
0.1	7.475	7.466	0.009
0.2	14.947	14.932	0.015
0.3	22.417	22.398	0.019
0.4	29.883	29.864	0.019
0.5	37.348	37.330	0.018
0.6	44.810	44.796	0.014
0.7	52.272	52.262	0.010
0.8	59.734	59.728	0.006
0.9	67.196	67.194	0.002

Die Tabellen lehren zunächst, daß die Abweichungen der van Laar'schen Kurven von den nach Raoult-van't Hoff berechneten

im allgemeinen gering ist. Eine Ausnahme bildet das System mit Methylalkohol, bei dem recht beträchtliche Unterschiede auftreten. Bei den übrigen Systemen fällt jedoch die Mehrzahl der Abweichungen bereits innerhalb die Versuchsfehlergrenze.

Bei allen vorstehend ausgeführten Systemen liegt die maximale Abweichung nahe beim Molverhältnis 2:1. Die bereits früher gezogenen Schlüsse über die Zusammensetzung der in diesen Systemen sich bildenden Molekülverbindungen werden daher neuerlich wahrscheinlich gemacht.

Beim System Benzol—*m*-Kresol fallen die van Laar'sche und die Raoult-van't Hoff'sche Kurve mit großer Annäherung zusammen. Die errechneten Differenzen sind verschwindend klein. Unsere experimentellen Untersuchungen haben aber in diesem System sehr beträchtliche positive Abweichungen ergeben. Wir müssen daher in diesem System auf den Zerfall der einen oder der anderen, früher assoziiert gewesenen Komponente schließen, welchen Schluß wir bereits seinerzeit aus anderen Gründen gezogen haben.
