

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

XIII. Studien zur Berechnung von Dampfdruckkurven

Von

Georg Weissenberger, Fritz Schuster und Hermann Pamer

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

Margules¹ hat als eine mögliche Lösung für die bekannte Differentialgleichung das Funktionspaar angegeben:

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

$$p_2 = P_2 x^\alpha \quad (1b)$$

Er wies jedoch gleichzeitig darauf hin, daß diese Lösung den physikalischen Bedingungen nicht ganz entspricht. Lehfeld² fand in einzelnen Fällen genügende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Auf der Suche nach einer Beziehung, welche den Verlauf von Dampfdruckkurven binärer Systeme richtig wiedergibt, haben wir auch dieses Funktionspaar einer näheren Prüfung unterzogen, indem wir es auf die Messungsergebnisse an den Systemen mit den Chlor-essigsäuren und mit den Pentachloräthan anwendeten und versuchten, die beiden Gleichungen entsprechend zu erweitern.

Aus (1a) ergibt sich

$$\alpha = \frac{\lg p_1 - \lg P_1}{\lg(1-x)} \quad (2a)$$

Wir berechneten aus den Meßresultaten nach (2a) das α und mit dem Mittelwert von α aus (1a) den Verlauf von p_1 . Von achtzehn Systemen konnten auf diese Weise nur sechs in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben werden.

Tabelle 1.

Monochloressigsäure—Aceton.

$$\alpha = 2.04.$$

$1-x$	p	p^α	$\Delta\alpha$
0.9	147.7	145.2	+2.5
0.8	114.5	114.5	—
0.7	84.0	87.2	-3.2
0.6	63.1	63.7	-0.6
0.5	42.7	44.0	-1.3

Tabelle 2.

Monochloressigsäure—Essigsäure-äthylester.

$$\alpha = 1.43.$$

$1-x$	p	p^α	$\Delta\alpha$
0.9	62.9	62.6	+0.3
0.8	52.0	52.9	-0.9
0.7	44.0	43.7	+0.3
0.6	35.0	35.0	—
0.5	26.0	25.8	+0.2

¹ Sitzungsber. d. Wr. Akad., [2] 104, 1243 (1895).

² Phil. Mag., (5) 46, 42 (1898).

Tabelle 3.

Dichloressigsäure—Benzol.

$\alpha = 0.557.$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	69.5	65.9	-3.6
0.7	61.2	61.2	—
0.6	56.9	56.2	+0.7
0.5	52.9	52.0	+0.9
0.4	45.0	44.8	+0.2

Tabelle 4.

Pentachloräthan—Benzol.

$\alpha = 1.05.$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.75	56.1	55.2	+0.9
0.5	36.2	36.1	+0.1
0.3	20.2	21.1	-0.9
0.2	13.0	13.8	-0.8

Tabelle 5.

Pentachloräthan—Essigsäureäthyl-
ester.

$\alpha = 1.23.$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	63.7	63.8	-0.1
0.6	35.6	38.2	-2.6
0.5	27.7	30.6	-2.9
0.4	20.6	23.2	-2.6
0.3	14.5	16.1	-1.6
0.2	9.4	9.7	-0.3

Tabelle 6.

Pentachloräthan—Aceton.

$\alpha = 1.45.$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	155.6	154.2	+1.4
0.8	130.1	130.1	—
0.7	104.4	107.2	-2.8
0.6	82.8	83.8	-1.0
0.5	64.0	65.9	-1.9
0.4	47.4	47.7	-0.3
0.3	32.4	31.4	+1.0
0.2	19.6	17.5	+2.1

Die Systeme, in welchen wir Molekülverbindungen annehmen, unterscheiden sich von dem, in welchem keine solche vorhanden ist (Dichloressigsäure—Benzol) deutlich durch den Wert von α . In allen Fällen von Nebervalenzbetätigung ist α größer als 1, bei diesem System jedoch erheblich kleiner.

Der Wert von α nach (2a) ist nur bei den vorangeführten sechs Systemen konstant, bei den übrigen zeigt er einen Gang, der durch ein Maximum führt. Die Lage dieses Maximums entspricht einem einfachen Molverhältnis. Bei Annäherung an den reinen Stoff strebt α einem Grenzwert zu, welcher sich leicht durch graphische Extrapolation für den Molbruch 1 bestimmen läßt. Man kann daher für α , wie wir anlässlich der Prüfung einer anderen Dampfdruckgleichung gezeigt haben,¹ setzen:

$$\alpha = a + b(1-x)^m x^n, \quad (3)$$

worin a den Grenzwert, b eine neue Konstante und m , beziehungsweise n die Mohlzahlen darstellen, bei denen das Maximum eintritt. b läßt sich aus der letzten Beziehung leicht rechnen. Man kann aber auch aus zwei verschiedenen Konzentrationen b ermitteln, dann mit Hilfe des zugehörigen α das a bestimmen und mit den Mittelwerten aus den Zahlen für a die Tension rechnen.

¹ Sitzungsber. d. Wr. Akad., (2) 133, 437 (1924).

Mit der erweiterten Formel

$$p_1 = P_1 (1-x)^{a+b} (1-x)^{m} x^n \quad (4)$$

konnten weitere zehn Systeme in befriedigender Übereinstimmung mit der Messung wiedergegeben werden. Bei den Systemen 7 bis 14 liegt das Maximum der α -Werte ungefähr bei $1-x = 0.33$, der Berechnung liegt daher die Formel

$$p = P (1-x)^{a+b} (1-x)^2 x^2 \quad (5)$$

zugrunde. Das System 15 besitzt ein Maximum von α bei 0.66, woraus sich die Formel

$$p = P (1-x)^{a+b} (1-x)^2 x \quad (6)$$

ableitet und bei System 16 liegt das Maximum bei Molbruch 0.5, daher folgt

$$p = P (1-x)^{a+b} (1-x) x. \quad (7)$$

Tabelle 7.

Monochloressigsäure—Essigsäure-
methylester.

$$a = 1.24; b = 4.07.$$

$1-x$	p	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	148.1	148.5	-0.4
0.8	124.3	125.1	-0.8
0.7	98.8	99.6	-0.8
0.6	73.1	73.9	-0.8
0.5	54.0	50.6	+3.4

Tabelle 8.

Dichloressigsäure—Aceton.

$$a = 1.97; b = 6.85.$$

$1-x$	p	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	147.6	145.0	+2.6
0.8	114.5	110.1	+4.4
0.7	81.0	76.3	+4.7
0.6	50.0	46.9	+3.1
0.5	21.0	25.3	-4.3
0.4	9.2	12.1	-2.9
0.3	4.0	5.0	-1.0
0.2	2.1	1.8	+0.3

Tabelle 9.

Dichloressigsäure—Essigsäure-
methylester.

$$a = 1.95; b = 4.63.$$

$1-x$	p	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	141.0	137.7	+3.3
0.8	109.4	105.3	+3.9
0.7	78.6	77.7	+0.9
0.6	50.0	50.2	-0.2
0.5	29.5	29.5	—
0.4	16.1	15.5	+0.6
0.3	7.6	7.2	+0.4
0.2	3.0	2.9	+0.1

Tabelle 10.

Dichloressigsäure—Essigsäure-
äthylester.

$$a = 1.72; b = 5.37.$$

$1-x$	p	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	61.0	60.5	+0.5
0.8	49.0	47.8	+1.2
0.7	36.0	35.0	+1.0
0.6	23.5	23.2	+3.0
0.5	13.0	13.9	-0.9
0.4	6.8	7.5	-0.7
0.3	3.1	3.6	-0.5

Tabelle 11.

Trichloressigsäure—Aceton.

$$a = 1.85; b = 9.41.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	147.5	146.5	+1.0
0.8	112.6	111.0	+1.6
0.7	76.6	75.2	+1.4
0.6	40.0	44.0	-4.0

Tabelle 12.

Trichloressigsäure—Essigsäure-methylester.

$$a = 1.86; b = 7.54.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	143.8	138.6	+5.2
0.8	112.0	106.3	+5.7
0.7	79.2	73.9	+5.3
0.6	43.5	45.3	-1.8
0.5	20.7	24.3	-3.6

Tabelle 13.

Trichloressigsäure—Essigsäure-äthylester.

$$a = 1.41; b = 12.4.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	72.0	62.1	-0.1
0.8	49.0	48.7	+0.3
0.7	33.3	33.4	-0.1
0.6	19.0	19.3	-0.3
0.5	9.5	9.4	+0.1

Tabelle 14.

Pentachloräthan—Essigsäure-methylester.

$$a = 1.92; b = 3.11.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	148.9	149.3	-0.4
0.8	126.3	127.3	-1.0
0.7	102.5	103.5	-1.0
0.6	79.8	79.3	+0.5
0.5	59.7	56.8	+2.9

Tabelle 15.

Monochloressigsäure—Äthyläther.

$$a = 0.858; b = 6.82.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	381.0	381.3	-0.3
0.8	299.0	300.6	-1.6
0.7	228.1	228.0	+0.1
0.6	176.4	173.7	+2.7
0.5	131.2	135.2	+4.0

Tabelle 16.

Pentachloräthan—Äthyläther.

$$a = 1.18; b = 2.09.$$

$1-x$	p	pa	$\Delta\alpha$
0.9	383.2	382.9	+0.3
0.8	317.5	315.3	+2.2
0.7	248.7	248.0	+0.7
0.5	133.5	135.4	-1.9
0.4	93.2	94.6	-1.4
0.3	62.2	62.7	-0.5

Die beiden restlichen Systeme, Dichloressigsäure—Äthyläther und Trichloressigsäure—Äthyläther, machten die Anwendung komplizierterer Beziehungen notwendig, weshalb wir auf die Durchführung der Rechnung verzichteten.