

# Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven

Von

Fritz Schuster

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1926)

Die Frage nach der Abhängigkeit des Dampfdrucks, insbesondere flüssiger Stoffe, von der Temperatur hat viele Forscher zur Aufstellung von Formeln veranlaßt, die teils rein empirisch, teils unter gewissen theoretischen Voraussetzungen gefunden wurden und den Verlauf der Dampfdruckkurve über ein kleineres oder größeres Temperaturgebiet mehr oder minder genau wiedergeben.

Von den ersterwähnten Formeln gilt als bekannteste die von van der Waals<sup>1</sup> angegebene:

$$\log \frac{p_x}{p} = f \cdot \left( \frac{T_x}{T} - 1 \right) \quad (1)$$

$p_x$ ..... kritischer Druck,

$T_x$ ..... kritische Temperatur in abs. Zählung,

$p$ ..... Dampfdruck,

$T$ ..... zugehörige Temperatur in abs. Zählung,

$f$ ..... sogenannte »Dampfdruckkonstante«.

Sie läßt sich leicht auf die allgemeine Form

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

( $A$ ,  $B$  = Konstante) bringen und gibt so in allererster Annäherung den Verlauf der Dampfdruckkurven gut wieder. Nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände sollte der Dampfdruckfaktor, wie wir  $f$  besser bezeichnen wollen, einen von der Natur des Stoffes unabhängigen Wert besitzen, was zu dem Namen »Dampfdruckkonstante« geführt hat.  $f$  ist jedoch nicht allein eine Funktion des Molekulargewichts, worüber Herz<sup>2</sup> berichtet, sondern auch in geringem Maß mit der Temperatur veränderlich.

So fand Happel<sup>3</sup> an einigen Stoffen eine Abnahme von  $f$  mit steigender Temperatur; er untersuchte jedoch nicht den ganzen

<sup>1</sup> Kontinuität I, p. 158. Leipzig 1899.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem. 25, 408 (1919).

<sup>3</sup> Ann. d. Phys. [4] 13, 340 (1904).

Flüssigkeitsbereich, sondern bloß relativ enge Temperaturintervalle. Er wies auch darauf hin, daß der Dampfdruckfaktor als universelle Funktion der reduzierten Temperatur aufzufassen sei, ohne den Gesetzmäßigkeiten weitere Beachtung zu schenken.

Bald danach studierte Jüptner<sup>1</sup> an mehreren Medien den Verlauf von  $f$  und konstatierte allgemein eine allmähliche, angenähert lineare Abnahme der  $f$ -Werte bis zu einem Minimum und nach diesem ein Ansteigen bis zu dem Wert  $\infty$  für den kritischen Punkt, für welchen der Dampfdruckfaktor durch die unbestimmte

Form  $\frac{0}{0}$  gegeben ist. Auf Grund dieser Feststellungen gab er ziemlich komplizierte Gleichungen für die Funktionen  $f = \varphi(T)$  und  $\log p = \psi(T)$  an, die sich nicht eingebürgert haben.

Die Angaben Jüptner's fand Schames<sup>2</sup> nicht bestätigt, gab aber aus dem Verhalten einiger weniger Stoffe eine andere Regelmäßigkeit an, wonach die  $f$ -Werte zuerst abnehmen, bei der reduzierten Temperatur  $\vartheta = 0.80$  ihr Minimum erreichen, um im kritischen Punkt einen endlichen, mit dem Dampfdruckfaktor des Erstarrungspunktes identischen Wert anzunehmen. Da dem Erstarrungspunkt vieler Substanzen ungefähr  $\vartheta = 0.40$  entspricht, folgt aus den Beobachtungen von Schames, daß die  $f$ -Werte nach dem Minimum rascher ansteigen, als sie vor ihm abnehmen.

Später griff Cederberg<sup>3</sup> das Problem neuerdings auf. Er zog den Einfluß der den Dampfdruckfaktor bestimmenden Größen in den Kreis seiner Betrachtungen und wies darauf hin, daß in der Nähe des kritischen Punktes Fehler des kritischen Drucks stärker zur Auswirkung kommen als in einiger Entfernung davon. Durch relativ geringe Änderungen des kritischen Drucks ist man in der Lage, die  $f$ -Kurven bezüglich einer zur Temperaturachse senkrechten, durch den Minimumpunkt verlaufenden Geraden symmetrisch zu gestalten. Auf Grund dieser Beobachtung nahm Cederberg an, daß unsymmetrischer Verlauf in allen Fällen durch Fehler von  $p_*$  bedingt wäre. Diese Behauptung wird jedoch durch die Häufigkeit der Abweichungen von der Symmetrie unwahrscheinlich.

Aus den erwähnten Beobachtungen von Schames folgen u. a. die Angaben Venator's,<sup>4</sup> daß die Unterschiede zwischen den gleichen reduzierten Temperaturen entsprechenden  $f$ -Werten zweier Stoffe einen von  $\vartheta$  unabhängigen Wert besitzen.

Wenngleich man im großen und ganzen die allgemeine Gestalt der  $f$ -Kurven kannte, unterschied Herz (loc. cit.) gewissermaßen drei Arten des Verlaufs, wonach  $f$  fallen, steigen oder unregelmäßig sein sollte.

<sup>1</sup> Z. f. phys. Chemie 55, 738 (1906). — 60, 101 (1907). — 63, 355 (1908).

<sup>2</sup> Verh. d. d. phys. Ges. 15, 1017 (1913).

<sup>3</sup> Phys. Zeitschrift 15, 697 (1914).

<sup>4</sup> Chem. Ztg. 42, 194 (1918).

Auch der Versuch Carbonelli's,<sup>1</sup> den Dampfdruckfaktor durch die Funktion

$$f = \log \frac{h T_c}{T}$$

( $h$  = Stoffkonstante) wiederzugeben, trägt den bisherigen Beobachtungen nicht Rechnung. Seine Formel paßt sich dem abfallenden Teil der  $f$ -Kurven recht gut an, versagt aber oberhalb der Minimumtemperatur.

Die Dampfdruckgleichung von van der Waals ist eine empirische Gleichung. Der Dampfdruckfaktor  $f$  kann in seiner

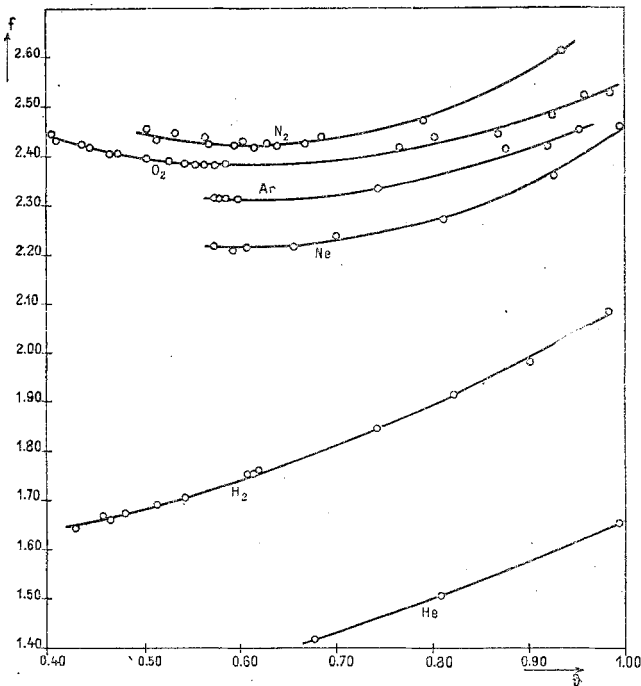


Fig. 1.

Abhängigkeit von der Temperatur nur empirisch erschlossen werden. Um ein richtiges und allgemein gültiges Bild zu erhalten, muß man den Verlauf von  $f$  an möglichst vielen verschiedenartigen Substanzen — Elementen, anorganischen und organischen (normalen und assoziierten) Verbindungen — über das gesamte Flüssigkeitsgebiet verfolgen. Manche »Gesetzmäßigkeit« früherer Arbeiten wurde auf Grund weniger Beispiele oder aus unrichtigen Daten angegeben. Cederberg hatte bereits darauf hingewiesen, daß Fehler des kritischen Drucks die Gestalt der  $f$ -Kurve beeinflussen; in gleicher Weise kann ein Fehler der kritischen Temperatur eine Änderung des Verlaufs der  $f$ -Werte hervorrufen. Es tritt eine Verschiebung des Minimums und eine Erhöhung oder Erniedrigung

<sup>1</sup> Gazz. chim. ital. 49 [1], 151 (1919).

der absoluten Werte ein, je nachdem  $T_x$  zu klein oder zu groß ist. Der Dampfdruckfaktor wird bestimmt durch

$$f = \frac{(\log p_x - \log p) \cdot T}{T_x - T}$$

Ist  $T_x$  zu groß, dann wird einzig und allein der Nenner vergrößert und dadurch  $f$  im ganzen Intervall verkleinert und umgekehrt. Unrichtige Dampfdrücke bedingen einen mehr oder minder unregelmäßigen Verlauf. Alle diese Einflüsse kommen um so stärker

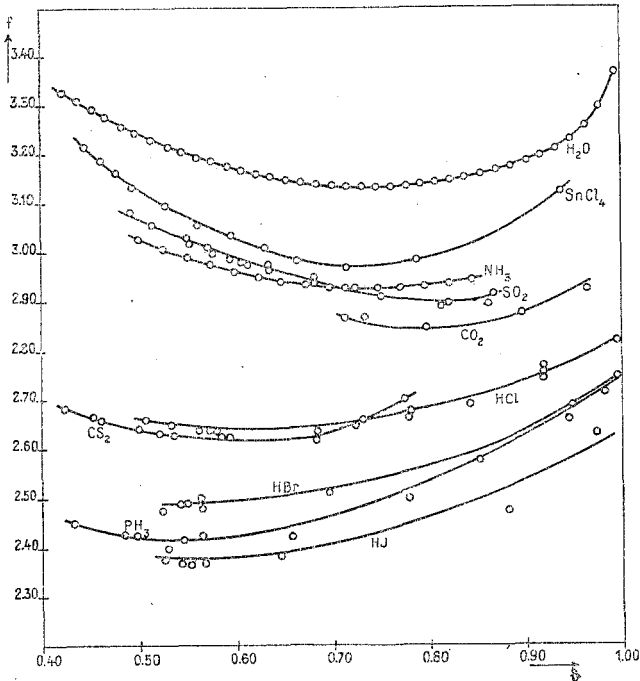


Fig. 2.

zur Wirkung, je näher dem kritischen Punkt wir sind, weil die Abweichungen mit Verkleinerung der Differenzen  $\log p_x - \log p$ , respektive  $T_x - T$  perzentuell zunehmen. In der Umgebung des Minimums können auch geringere Abweichungen der Dampfdrücke Unregelmäßigkeiten hervorrufen. Solche Unregelmäßigkeiten sind kein Charakteristikum der  $f$ -Kurven.

Aus den in der 5. Auflage der Landolt-Börnstein'schen Tabellen zusammengestellten Daten habe ich die  $f$ -Kurven für Flüssigkeiten aller Kategorien berechnet und die Ergebnisse in Form von Diagrammen festgehalten. Fig. 1 bringt die  $f$ -Werte in ihrer Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für einige Elemente, Fig. 2 die einer Reihe anorganischer und Fig. 3 die

einer Anzahl organischer Verbindungen. Sämtliche Kurven zeigen den gleichen Typus. Mit steigender Temperatur nehmen die  $f$ -Werte zuerst ab, gehen durch ein Minimum, um dann wieder bis zu einem der kritischen Temperatur entsprechenden, endlichen Wert anzusteigen. In der überwiegenden Zahl der Fälle steigen die Kurven nach dem Minimum rascher an, als sie vor diesem abgefallen sind; der symmetrische Verlauf ist ein Spezialfall. Die Lage des Minimums ist nicht bei allen Substanzen gleich, sondern

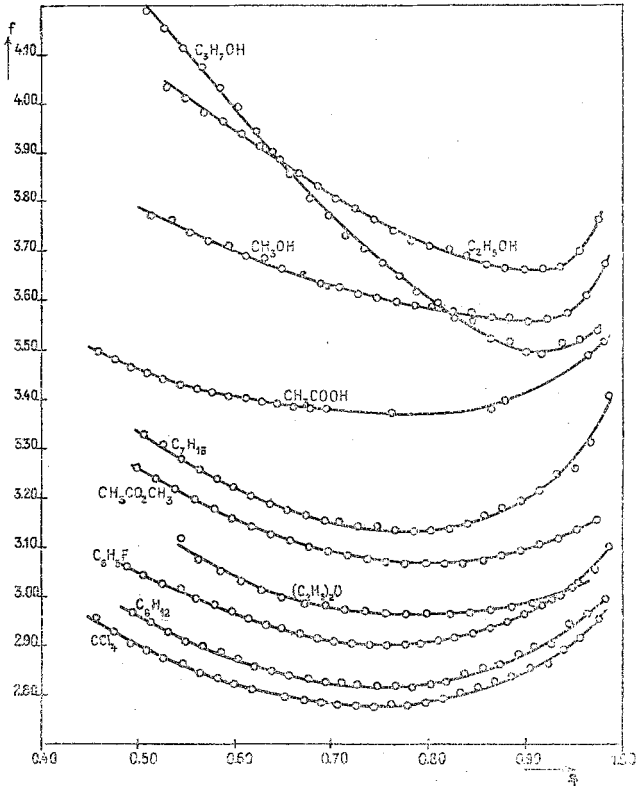


Fig. 3.

hängt einigermaßen vom Molekulargewicht und somit von den kritischen Daten (insbesondere  $T_x$ ) ab, so zwar, daß ein kleines Molekulargewicht mit einer niedrigeren reduzierten Minimumtemperatur im allgemeinen parallel geht. Die Elemente Wasserstoff und Helium, die sich in mancher Beziehung durch ihr besonderes Verhalten auszeichnen, dürften das Minimum erst an der unterkühlten Flüssigkeit aufweisen. Von den organischen Medien habe ich aus Verbindungsgruppen der Übersichtlichkeit halber je ein Beispiel gebracht. Es passen sich die übrigen dazugehörigen Stoffe diesem an. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe aliphatischer und aromatischer Natur entsprechen vollkommen dem

*n*-Heptan, beziehungsweise Zyklohexan. Auch alle von Young und Thomas<sup>1</sup> untersuchten Ester zeigen ein dem Methylazetat analoges Verhalten. Die von Berthoud<sup>2</sup> untersuchten Amine stimmen im großen und ganzen mit den übrigen organischen Verbindungen überein, jedoch sind die Messungen zu ungenau, um als Grundlage für eingehende Studien dienen zu können.

Interessant ist der Einfluß von Isomerien auf die Größe des Dampfdruckfaktors. Substanzen mit normaler, unverzweigter Kette kommt immer der größte *f*-Wert zu, in Übereinstimmung mit anderen Erscheinungen; die Kurven von Isomeren liegen tiefer. Die folgende Zusammenstellung einiger Beispiele ( $\vartheta = 0.60$ ) möge dies dartun:

<i>n</i> -Hexan	}	$C_6H_{14}$	$f = 3.083$
Diisopropyl			$= 2.942$
<i>n</i> -Oktan	}	$C_8H_{18}$	$= 3.343$
Diisobutyl			$= 3.247$
Methylbutyrat	}	$C_5H_{10}O_2$	$= 3.299$
Methylisobutyrat			$= 3.265$

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß assoziierte Stoffe ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  usw.) flacheren Verlauf der *f*-Kurven zeigen als normale. An den drei Alkoholen der Fig. 3 kommt dies deutlich zum Ausdruck; der Methylalkohol mit dem stärksten Assoziationsgrad besitzt gleichzeitig die flachste Kurve.

Nachdem wir nunmehr über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckfaktors qualitativ orientiert sind, können wir daran gehen, den Verlauf algebraisch wiederzugeben versuchen. Wir gehen von der Form

$$f = a - b \cdot x^m \cdot (1-x)^n \quad (2)$$

aus. *a* und *b* sind Stoffkonstante, *m* und *n* bestimmen das zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  gelegene Minimum, *x* ist eine Funktion der reduzierten Temperatur  $\vartheta$ . Im einfachsten Fall sind *m* und *n* gleich 1 und wir erhalten die Beziehung

$$f = a - b \cdot x \cdot (1-x). \quad (3)$$

Führen wir die reduzierte Temperatur ein, so muß die Bedingung  $\vartheta = \vartheta_{\min}$  für  $x = 0.5$  erfüllt sein; wir setzen nun

$$x = 0.5 + (\vartheta - \vartheta_{\min})$$

<sup>1</sup> J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

<sup>2</sup> J. Chim. Phys. 15, 3 (1917).

und erhalten nach Einsetzen in (3)

$$f = a - b \cdot [0.5 + (\vartheta - \vartheta_{\min})] [0.5 - (\vartheta - \vartheta_{\min})], \quad (4)$$

welche Funktion der Symmetriehypothese Cederberg's gerecht wird. (4) liefert durch Verknüpfung mit (1) die allgemeine Form

$$\log p = A - \frac{B}{T} - CT + DT^2. \quad (1)$$

Diese Formel läßt sich nicht bloß dann anwenden, wenn eine symmetrische  $f$ -Kurve vorliegt, sondern auch allgemein, wenn man nur einen Teil der Kurve, ober oder unter  $\vartheta_{\min}$ , betrachtet. — Mit Hilfe der nach (1) gefundenen  $f$ -Werte habe ich für Neon die Konstanten  $a$  und  $b$  der Formel (4) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und mit den erhaltenen Werten sowohl  $f$  nach (4) als auch  $p$  nach (1) bestimmt und sämtliche Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Neon:

$$p_* = 27.11 \text{ Atm.}, T_* = 44.74^\circ \text{ abs.}$$

$$f_{\text{ber.}} = 2.598 - 1.534 [0.5 + (\vartheta - 0.6)] \cdot [0.5 - (\vartheta - 0.6)],$$

$T$	$\vartheta$	$f_{\text{gef.}}$	$f_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}} - p_{\text{ber.}}$	$\frac{100}{p_{\text{g.}} \cdot p_{\text{b.}}}$
							$p_{\text{g.}}$
25.60	0.5722	2.219	2.216	0.5942 Atm.	0.5975 Atm.	-0.0033 Atm.	-0.56 <sup>0</sup> <sub>0</sub>
26.43	0.5907	2.212	2.215	0.7963	0.7919	+0.0044	+0.55
27.17	0.6073	2.216	2.215	1.000	1.002	-0.002	-0.20
29.40	0.6571	2.218	2.220	1.888	1.883	+0.005	+0.26
31.32	0.7000	2.238	2.230	2.98	3.00	-0.02	-0.67
36.27	0.8107	2.277	2.283	7.970	7.943	+0.027	+0.34
41.38	0.9249	2.363	2.376	17.428	17.386	+0.042	+0.24
44.43	0.9931	2.462	2.452	26.049	26.063	-0.014	-0.05

Häufiger finden wir nach  $\vartheta_{\min}$  ein stärkeres Ansteigen der  $f$ -Werte und Formel (2) trägt dem in folgender Form in einfachster Weise Rechnung:

$$f = a - b \cdot x^2 \cdot (1 - x). \quad (5)$$

Eine derartige Funktion hat für  $x = \frac{1}{3}$  einen Wendepunkt, den wir in den absoluten Nullpunkt verlegen wollen, um den Verlauf der  $f$ -Werte auch an der unterkühlten Flüssigkeit in theoretisch weitest möglichem Ausmaß mit einzuschließen; dann ist also  $\vartheta = 0$  für  $x = \frac{1}{3}$ . Ferner muß die Bedingung  $\vartheta = \vartheta_{\min}$  für  $x = \frac{2}{3}$  ( $x_{\min}$ !) erfüllt sein, was

$$x = \frac{\vartheta + \vartheta_{\min}}{3 \vartheta_{\min}}$$

und mit (5)

$$f = a - \frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3} \cdot (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta)$$

ergibt. Es zeigt sich nun, daß der Faktor  $\frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3}$  für viele Stoffe (Gesetz der korrespondierenden Zustände!) den gleichen Wert annimmt, und zwar findet man  $\frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3} = 1$ , woraus

$$f = a - (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta) \quad (6)$$

folgt. Diese Gleichung liefert mit (1) die allgemeine Form:

$$\log p = A - \frac{B}{T} - CT - DT^2 + ET^3. \quad (II)$$

In Tabelle 2 bringe ich für einige Stoffe die Werte

$$a = f + (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 \cdot (2 \vartheta_{\min} - \vartheta),$$

die nach obigem von der Temperatur unabhängig sind. — Die Konstanz der  $a$ -Werte hängt sehr von der Genauigkeit der reduzierten Minimumtemperatur ab. Wird diese zu hoch genommen, dann zeigt  $a$  ein Antseigen mit steigender Temperatur, im gegenteiligen Fall einen abnehmenden Gang mit steigender Temperatur.

Die in Tabelle 3 vereinigten Daten des Methylazétats, die den gesamten Messungsbereich bis zur kritischen Temperatur umfassen, geben ein Bild von der Brauchbarkeit der Formel (6). Die Dampfdruckwerte sind mit den berechneten  $f$ -Werten nach (1) bestimmt worden.

Von den eingangs erwähnten, auf theoretischer Basis abgeleiteten Formeln haben sich die Gleichung von Dupré-Rankine<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vgl. Juliusburger, Ann. d. Phys. [4] 3, 618 (1900).



Tabelle 2.

$$a = f + (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta).$$

$t$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$ $\vartheta_{\min} = 0.815$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\vartheta_{\min} = 0.770$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\vartheta_{\min} = 0.785$	$\text{CCl}_4$ $\vartheta_{\min} = 0.750$	$t$	$\text{NH}_3$ $\vartheta_{\min} = 0.725$
0° C.	5.289	4.637	4.900	4.461	-70° C.	4.453
10	5.288	4.635	4.896	4.461	-60	4.452
20	5.282	4.630	4.894	4.462	-50	4.452
30	5.280	4.638	4.893	4.462	-40	4.452
40	5.282	4.635	4.894	4.461	-30	4.452
50	5.284	4.636	4.896	4.460	-20	4.452
60	5.282	4.634	4.898	4.463	-10	4.452
70	5.282	4.633	4.899	4.460	0	4.452
80	5.282	4.636	4.901	—	+10	4.451
90	5.281	4.637	4.901	4.464		
100	5.282	4.639	4.901	4.465		

von der allgemeinen Form

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C \log T \quad (7)$$

und die bekannte Formel von Nernst<sup>2</sup>

$$\log p = A - \frac{B}{T} + C \log T - D T \quad (8)$$

eingebürgert.

Sowohl diese beiden letzten Formeln (7) und (8) als auch die rein empirischen Gleichungen (I) und (II) stellen grundsätzlich Erweiterungen der Dampfdruckformel von van der Waals dar. Die Grundform der Dampfdruckkurve ist durch (1a) gegeben, während die übrigen Glieder sämtlicher Gleichungen die Abweichungen von dieser Grundform auszugleichen versuchen. — Es soll gezeigt werden, daß (I) und (II) sich einfach aus (7) und (8) ableiten lassen. Entwickelt man den Logarithmus von  $\vartheta$  in bekannter Weise nach Potenzen von  $(\vartheta - 1)$ , was im Intervall  $\vartheta = 0$  bis  $\vartheta = 1$  gestattet erscheint, und bringt die als Konstanten zu betrachtenden Potenzen der kritischen Temperatur in die Koeffizienten, so wird allgemein

$$\log T = AT - BT^2 + CT^3 - \dots \quad (9)$$

<sup>1</sup> Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

Tabelle 3.

$$p_x = 35180 \text{ mm Hg}, T_x = 506 \cdot 8^\circ \text{ abs.}$$

$$a = f_{\text{gef.}} + (\vartheta + 0 \cdot 8)^2 (1 \cdot 6 - \vartheta).$$

$$f_{\text{ber.}} = 5 \cdot 116 - (\vartheta + 0 \cdot 8)^2 (1 \cdot 6 - \vartheta).$$

$t$	$\vartheta$	$f_{\text{gef.}}$	$a$	$f_{\text{ber.}}$	$P_{\text{gef.}}$ mm Hg	$P_{\text{ber.}}$ mm Hg	$P_{\text{g.}} - P_{\text{b.}}$ mm Hg	$\frac{100}{(P_{\text{g.}} - P_{\text{b.}})}$
								$P_{\text{g.}}$
-20° C.	0.4994	3.259	5.118	3.258	19.05	19.08	-0.03	-0.160/0
-10	0.5191	3.239	5.120	3.235	35.15	35.47	-0.32	-0.91
0	0.5389	3.217	5.120	3.214	62.10	62.51	-0.41	-0.66
+10	0.5586	3.196	5.119	3.194	104.85	105.31	-0.46	-0.44
20	0.5783	3.177	5.118	3.175	169.8	170.4	-0.6	-0.35
30	0.5981	3.157	5.116	3.157	265.8	265.9	-0.1	-0.04
40	0.6178	3.142	5.116	3.142	400.4	400.4	± 0.0	± 0.00
50	0.6375	3.125	5.114	3.127	588.2	586.7	+ 1.5	+ 0.26
60	0.6573	3.113	5.115	3.114	837.5	836.5	+ 1.0	+ 0.12
70	0.6770	3.100	5.114	3.102	1167	1165	+ 2	+ 0.17
80	0.6967	3.090	5.114	3.093	1589	1585	+ 4	+ 0.25
90	0.7165	3.083	5.115	3.084	2120	2117	+ 3	+ 0.14
100	0.7362	3.076	5.115	3.077	2779	2778	+ 1	+ 0.04
110	0.7559	3.072	5.115	3.073	3584	3581	+ 3	+ 0.08
120	0.7756	3.069	5.116	3.069	4556	4556	± 0	± 0.00
130	0.7954	3.068	5.116	3.068	5714	5715	- 1	- 0.02
140	0.8151	3.069	5.116	3.069	7083	7082	+ 1	+ 0.01
150	0.8348	3.069	5.114	3.071	8694	8685	+ 9	+ 0.10
160	0.8546	3.073	5.113	3.075	10555	10544	+ 11	+ 0.10
170	0.8743	3.083	5.117	3.082	12680	12683	- 3	- 0.02
180	0.8940	3.095	5.120	3.090	15120	15138	- 18	- 0.12
190	0.9138	3.105	5.120	3.101	17920	17934	- 14	- 0.08
200	0.9335	3.114	5.117	3.113	21110	21113	- 3	- 0.01
210	0.9532	3.135	5.123	3.128	24690	24709	- 19	- 0.08
220	0.9730	3.153	5.124	3.145	28755	28769	- 14	- 0.05
230	0.9927	3.128	5.080	3.164	33365	33345	+ 20	+ 0.06

Die ersten zwei Glieder dieser Reihe geben mit (7) die Formel (I) und analog die ersten drei mit (8) die Formel (II).

Bricht man die Reihe nach dem ersten Glied ab, so erhält man aus (7) und (8) eine Formel

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C T;$$

die auf anderem Wege von Pflank<sup>1</sup> und Cath<sup>2</sup> gefunden wurde und sich gut bewährt hat.

---

<sup>1</sup> Z. f. techn. Physik 3, 1 (1922).

<sup>2</sup> Leiden Comm. Nr. 152*d*.

Wien, im Mai 1926.

---