

Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene, n-Nonene und n-Decene

Von

W. J. Michkelson, A. A. Elwelt, L. S. Kudrjawzewa und O. G. Eisen

Aus dem Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften der
Estnischen SSR, Tallinn, Estnische SSR

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Juli 1974)

The Pressure-Dependence of the Boiling Points of Geometric and Positional Isomers of n-Octene, n-Nonene and n-Decene

The boiling points of unbranched C_8 – C_{10} alkenes were determined by an ebulliometric method at the following pressures: 200, 300, 400 and 600 torr and at atmospheric pressure. The equipment used is described and the results obtained presented in tabular form. The constants of the *Antoine* equation and the normal boiling points were calculated.

Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen von stellungs- und konfigurationsisomeren n-Alkenen ist, soweit bekannt, nur für die n-1-Alkene¹, die isomeren n-Hexene², n-Heptene³ und n-Undecene⁴ untersucht worden. Für andere n-Alkene C_8 – C_{14} und C_{18} liegen in der Literatur nur die Normalsiedetemperaturen vor, von denen die der isomeren Alkene C_9 – C_{10} und C_{12} – C_{14} nicht experimentell gemessen, sondern an Hand der gaschromatographischen Retentionszeiten berechnet wurden^{5–7}.

Die Normalsiedetemperaturen der isomeren n-Octene wurden in mehreren Arbeiten bestimmt^{8–11}. Ein Vergleich dieser Zahlenwerte zeigt, daß die Angaben der einzelnen Quellen zum Teil erheblich voneinander abweichen; es ist schwer zu entscheiden, welchen man das größere Vertrauen entgegenbringen soll.

Da die Abhängigkeit der Siedetemperaturen der einzelnen Isomeren vom Druck von Interesse ist, haben wir in der vorliegenden Arbeit Messungen an isomeren n-Octenen, n-Nonenen und n-Decenen durchgeführt und auch die Normalsiedetemperaturen neuerlich bestimmt.

Zur Messung der Siedetemperaturen diente ein Ebulliometer des früher angegebenen Typs¹², das in Hinblick auf kleinere Stoffmengen modifiziert wurde. Da der Versuchsapparat einige Besonderheiten aufwies, soll er nachfolgend kurz beschrieben werden.

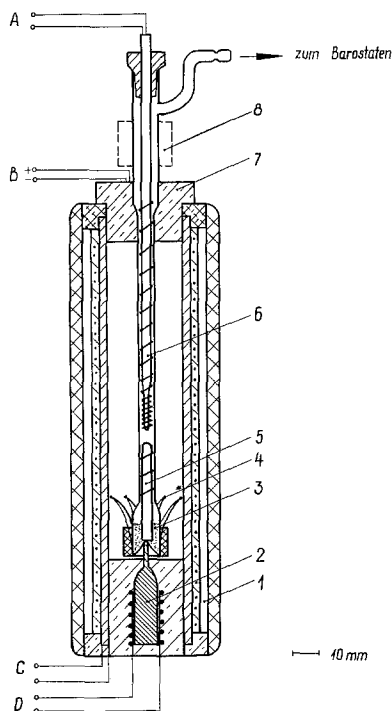


Abb. 1. Aufbau der Meßzelle für Siedetemperaturmessungen. 1 Heizmantel, 2 Wärmeüberträger, 3 Ampulle, 4 Thermobatterie, 5 Glaseinsatz, 6 Thermistor, 7 Asbeststöpsel, 8 Kupferradiator. A Zuleitung für den Thermistor, B Zuleitung für die Thermobatterie, C Heizung des Thermoregulators, D Heizung des Wärmeüberträgers

Experimenteller Teil

Abb. 1 stellt einen Querschnitt durch den Siedeapparat dar.

Der Konstruktion der Siedezelle haben wir beträchtliche Aufmerksamkeit gewidmet. Am besten bewährte sich eine Langhalsampulle 3 mit eingezogenem Boden, der sich auf Wärmeüberträger 2 stützt. Der untere Teil der Ampulle weist eine Erweiterung auf, die von einer Thermobatterie 4 aus zehn in Serie geschalteten *Coppel*-Chrom—Nickel-Thermopaaren umgeben ist. Der Hals der Ampulle dient als eine Art Spiralkolonne (angefüllt mit dem Thermistor 6 und einem Glaseinsatz 5), mit deren Hilfe die möglichen Verunreinigungen, wie etwa Wasserspuren, nach oben destilliert werden und die Meßergebnisse nicht verfälschen. Durch den Glaseinsatz

lassen sich Siedeverzüge vollständig vermeiden. Die Spirale, die den Einsatz umwickelt, schützt den Temperaturfühler vor Überhitzung. Der obere Teil des Ebulliometers ist mit einem Kupferblechradiator 8 versehen, der die Kondensation des Dampfes fördert. Ein Anschlußrohr führt zum Barostaten.

Der Wärmeüberträger 2 von etwa 10 W Leistung ist aus einem Silberstab hergestellt; er trägt die elektrische Heizwicklung.

Die Temperaturmessung im Ebulliometer wird mit Hilfe eines Thermistors 6 eigener Herstellung¹² (etwa 50—5 k Ω im Temperaturbereich 50—200 °C, Temperaturkoeffizient > 2%/Grad), durchgeführt, der mit einem Teflonhalter in der Zelle zentriert ist. Um die Diffusion der Gase in die Meßzelle zu verhindern, ist der mittlere Teil des Thermistorrohres mit einer Chrom—Nickel-Spirale umwickelt. Zur sicheren und vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf sowie um Wärmeaustausch durch Ausstrahlung in die Meßzelle zu vermeiden, wurde um den unteren Teil des Thermistorrohres eine Spirale aus rostfreiem Stahl dicht gewickelt. Längs dieser Spirale fließt das Kondensat in die Siedezelle zurück.

Der Thermistor ist über die Anschlüsse A mit dem Meßsystem (einer Gleichstrombrücke) verbunden, die Zuleitungen der Thermobatterie (B) führen zum Verstärker des Thermoregulators.

Der Thermoregulator wurde als Folgethermoregulator ausgebildet. Sein Heizmantel 1 besteht aus einem dickwandigen (etwa 3 mm) Aluminiumrohr, um das ein durch zwei Asbestbandschichten isoliertes Heizband gewickelt ist. Das Aluminiumrohr ist in einen Glasmantel hineingestellt, der ebenso durch die Asbestbandschicht gegen Wärmeabgabe weitgehend isoliert ist. Nach dem von der Thermobatterie gelieferten Signal stellt sich die Temperatur der Umgebung des Ebulliometers nach dem Siedepunkt des zu untersuchenden Stoffes um einige Grad höher ein. Damit ist auch bei sehr langsamem Sieden die Verdrängung der Gase aus der Meßzone gesichert. Das Ebulliometer ist in dem Heizmantel mit einem Asbeststöpsel 7 befestigt. Durch ein Sichtfenster kann der Zelleninhalt beobachtet werden.

Nach der Eingabe des zu untersuchenden Stoffes (etwa 0,5 ml) in die Siedezelle werden der Glaseinsatz und der Thermistor eingeführt. Die Einstellzeit für einen Meßpunkt beträgt etwa 10—15 Min. Innerhalb einer Periode von etwa 15 Min. werden dann mehrere Widerstandswerte gemessen. Der Widerstand bzw. die Siedetemperatur ergibt sich durch Mittelwertbildung aus Einzelmessungen, deren Streuungen um den Mittelwert 0,005 °C nicht überschreiten.

Bei Betrieb der Apparatur unter einem vom Atmosphärendruck verschiedenen Druck wurde das Ebulliometer mit dem Barostaten verbunden. Der Sollwert wurde mit Hilfe eines Druckreglers eingestellt und an Hand des Quecksilber-Manometers (Meßgenauigkeit $\pm 0,1$ Torr) überwacht. Die Druckwerte schwanken dann mit einer Amplitude, die der Temperaturschwankung von etwa $\pm 0,005$ °C entspricht, um einen Wert, der sich durch Mittelung noch etwas genauer bestimmen läßt.

Die Siedetemperaturen erhält man aus der Beziehung

$$t = \frac{b}{a + \lg R} - c, \quad (1)$$

die außer dem Widerstand R ($k\Omega$), noch drei Konstanten (a , b , c) enthält, die an Hand dreier Meßergebnisse für den Eichstoff berechnet wurden. Als Eichstoffe wurden Substanzen mit gut bekanntem Temperaturverhalten der Dampfdrucke ausgewählt, deren Siedetemperaturen sich nur um etwa 10° von denen der zu untersuchenden Verbindungen unterscheiden. Als Eichstoffe für die isomeren n-Octene, n-Nonene und n-Decene wurden n-Octan bzw. n-Nonan und n-Decan verwendet. Eine Übersicht über die als Reinheitskriterien geltenden physikalischen Eigenschaften der Eichstoffe findet man in Tab. 1.

Tabelle 1. *Physikalische Daten der Eichsubstanzen*

Substanz	Sdp., $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20} , g/cm ³
n-Octan	125,67	1,3976	0,7028
n-Nonan	150,81	1,4054	0,7176
n-Decan	174,12	1,4119	0,7301
n-Heptan	98,43	1,3876	0,6838
Toluol	110,62	1,4969	0,8670

Die Zahlenwerte von d_4^{20} und n_D^{20} der zu untersuchenden Isomeren sind in unseren früheren Mitteilungen¹³⁻¹⁵ angeführt. Auch über Reinigung und Analyse der Isomeren ist an anderer Stelle¹⁶ nachzulesen.

Die Gültigkeit der Beziehung (1) läßt sich durch Vergleich mit Literaturangaben leicht überprüfen.

Die Testmessungen wurden an mehreren Stoffen vorgenommen. Als Beispiel werden hier die Meßergebnisse für Heptan gebracht, wobei Toluol als Eichstoff benutzt wurde. Die Siedetemperaturen des Toluols bei verschiedenen Drucken wurden einem Sammelwerk¹⁷ entnommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 mit den Literaturangaben¹⁷ zusammengestellt.

Tabelle 2. *Die Siedetemperaturen des Heptans in Abhängigkeit vom Druck*

p (Torr)	200	300	400	600	763,8
Eigene Meßergebnisse	58,67	69,69	78,01	90,61	98,62
Literatur- angaben	58,70	69,66	77,99	90,58	98,60

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, betragen die Abweichungen nicht mehr als 0,05%.

Tabelle 3. Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene, n-Nonene und n-Decene

Isomere	Reinheitsgrad (%)	Siedetemperaturen beim Druck p (Torr)					Atmosphärendruck
		200	300	400	600		
n-1-Octen	99,2	79,47	91,03	99,79	113,04	121,37	(761,6)
cis-2-Octen	99,2	79,465*	91,015*	99,779*	113,026*	121,357*	(761,6)
trans-2-Octen	99,3	83,61	95,22	104,02	117,34	126,40	(775,9)
trans-3-Octen	99,9	83,16	94,69	103,46	116,71	125,70	(776,0)
cis-4-Octen	99,5	81,47	93,02	101,78	115,03	122,93	(752,6)
trans-4-Octen	99,5	80,50	92,12	100,92	114,24	122,18	(752,3)
cis-2-Nonen	99,8	80,51	92,06	100,82	114,06	122,54	(764,7)
trans-2-Nonen	98,2	106,52	118,76	128,03	142,06	151,15	(767,0)
cis-3-Nonen	99,8	106,11	118,26	127,47	141,38	149,04	(739,9)
trans-3-Nonen	98,9	103,86	116,06	125,29	139,28	148,34	(767,1)
cis-4-Nonen	99,7	104,36	116,45	125,64	139,52	147,20	(740,7)
trans-4-Nonen	99,5	103,24	115,44	124,69	138,67	147,79	(767,8)
cis-2-Decen	99,3	103,86	115,99	125,19	139,09	146,87	(742,2)
trans-2-Decen	99,5	128,12	140,85	150,53	165,13	173,80	(751,7)
cis-3-Decen	99,9	127,58	140,23	149,81	164,31	173,48	(762,9)
trans-3-Decen	97,9	125,38	138,06	147,71	162,26	170,94	(752,6)
cis-4-Decen	99,9	125,68	138,32	147,92	162,41	171,15	(754,3)
trans-4-Decen	98,3	124,69	137,40	147,05	161,62	170,48	(755,4)
cis-5-Decen	99,3	125,03	137,68	147,28	161,78	171,02	(763,7)
trans-5-Decen	99,9	124,47	137,18	146,83	161,39	170,22	(755,3)
trans-5-Decen	99,6	125,47	138,14	147,76	162,27	171,09	(755,6)

* Nach Forziati et al.¹.

Tabelle 4. Die Konstanten der Antoine-Gleichung und die Normalisiedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene, *n*-Nenene und *n*-Decene

Isomere	Konstanten der Antoine-Gleichung			Normalisiedetemperaturen			
	A	B	C	Eigene Ergebnisse	Nach Henne u. Greenlee ⁴	Nach u	Nach Sojak et al. ⁵
	<i>n</i> -1-Octen	6,93225	1353,493	212,782	121,30	121,27	120,66
<i>cis</i> -2-Octen	6,93262*	1353,486*	212,764*	121,281*			
<i>trans</i> -2-Octen	6,91539	1350,198	209,012	125,63	125,62	124,88	
<i>trans</i> -3-Octen	6,92641	1348,638	208,412	124,95	124,94	125,00	
<i>cis</i> -4-Octen	6,93117	1352,557	210,652	123,28	123,29	123,30	
<i>trans</i> -4-Octen	6,92113	1353,750	212,513	122,55	122,8	122,11	
<i>cis</i> -2-Nonen	6,91731	1343,498	210,521	122,32	122,37	121,69	
<i>trans</i> -2-Nonen	6,92676	1429,117	202,428	150,79			150,7
<i>cis</i> -3-Nonen	6,94610	1431,298	202,019	150,06			150,0
<i>trans</i> -3-Nonen	6,92562	1423,264	203,897	147,98			148,0
<i>trans</i> -3-Nonen	6,93855	1422,278	202,332	148,18			148,2
<i>cis</i> -4-Nonen	6,93266	1429,631	205,432	147,39			147,5
<i>trans</i> -4-Nonen	6,93148	1419,981	202,798	147,77			147,7
<i>cis</i> -2-Decen	6,94126	1498,858	194,893	174,24			174,2
<i>trans</i> -2-Decen	6,95642	1497,172	194,021	173,33			173,4
<i>cis</i> -3-Decen	6,94750	1497,894	196,997	171,34			171,4
<i>trans</i> -3-Decen	6,95121	1494,434	195,693	171,45			171,5
<i>cis</i> -4-Decen	6,94521	1498,613	197,999	170,72			170,8
<i>trans</i> -4-Decen	6,94895	1493,889	196,389	170,82			170,9
<i>cis</i> -5-Decen	6,94521	1497,618	197,998	170,47			170,6
<i>trans</i> -5-Decen	6,95720	1501,004	196,896	171,32			171,3

* Nach Forziati et al.¹.

Meßergebnisse

Die Siedetemperaturen, gemessen an frisch gereinigten Substanzen, sind in Abhängigkeit vom Druck in Tab. 3 eingetragen.

Zur analytischen Darstellung dieser Abhängigkeit wurde die *Antoine*-Gleichung in der Form

$$t = \frac{B}{A - \lg p} - C \quad (2)$$

benutzt, deren empirischen Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden. Die Rechnungen wurden auf dem elektronischen Rechenautomaten *Videoton* (hergestellt in Ungarn) im Laboratorium für mathematische Modellierung durchgeführt. Die Konstanten sind in Tab. 4 angeführt. Die *Antoine*-Gleichung gibt die Siedetemperaturen im zu untersuchenden Druckbereich mit einem mittleren relativen Fehler von $\pm 0,01\%$ wieder. Die maximalen Abweichungen überschreiten nicht $\pm 0,02\%$. Von den n-1-Alkenen, deren Siedetemperaturen in Abhängigkeit vom Druck früher untersucht worden sind, wurden nur die Siedetemperaturen des n-1-Octens bestimmt und den Werten nach *Forziati* et al.¹ in Tab. 3 gegenübergestellt.

Da in der Literatur Angaben über die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen von anderen isomeren n-Alkenen C₈—C₁₀ fehlen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Normalsiedetemperaturen nach der *Antoine*-Gleichung zu berechnen und sie mit Werten der Literatur zu vergleichen.

Die nach der *Antoine*-Gleichung berechneten Normalsiedetemperaturen isomerer n-Alkene gehen aus Tab. 4 hervor; ebenso die Werte nach *Henne* und *Greenlee*⁹, nach *Sojak* et al.⁵ und Werte, die in der Literatur⁵ angeführt sind und aus der Zusammenstellung¹¹ stammen.

Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, ergibt sich für die isomeren n-Octene eine bessere Übereinstimmung mit den Werten nach *Henne* und *Greenlee*. Mit Ausnahme von *cis*-4-Octen sind die Differenzen kleiner als die auf Grund der Meßfehler zulässigen. Die Normalsiedetemperatur des *cis*-4-Octens stimmt jedoch besser mit dem Wert nach *Hoff* et al.¹⁰ (122,54 °C) überein.

Die Abweichungen von den von *Sojak* et al. berechneten Werten sind wohl größer, aber auch hier ist die Überstimmung befriedigend.

Die vorliegende Arbeit erbringt damit den Nachweis, daß sich das hier beschriebene Verfahren bei großer Zeit- und Stoffersparnis durch eine mit den üblichen Siedetemperaturmessungen vergleichbare Genauigkeit auszeichnet.

Herrn *R. Tächt* sind wir für Programmierung und Berechnung des Verfahrens zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ A. F. Forziati, D. L. Camin und F. D. Rossini, J. Res. N. B. S. **45**, 406 (1950).
- ² D. L. Camin und F. D. Rossini, J. Phys. Chem. **60**, 1446 (1956).
- ³ O. Eisen und A. Orav, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, Chemie, Geol. **19**, Nr. 3, 202 (1970).
- ⁴ A. Elwelt, L. Kudrjawzewa und O. Eisen, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, Chemie, Geol. **23**, Nr. 3, 200 (1974).
- ⁵ L. Sojak, J. Krupčik, K. Tesařík und J. Janak, J. Chromatogr. **65**, 93 (1972).
- ⁶ L. Sojak, J. Hrivňak, A. Šimkovicova und J. Janak, J. Chromatogr. **71**, 243 (1972).
- ⁷ L. Sojak, J. Hrivňak, P. Majer und J. Janak, Anal. Chem. **45**, 293 (1973).
- ⁸ K. N. Campbell und L. T. Eby, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941).
- ⁹ A. L. Henne und K. W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2020 (1943).
- ¹⁰ M. C. Hoff, K. W. Greenlee und C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3329 (1951).
- ¹¹ A. Matukuma, in: Gas Chromatography 1968 (C. L. A. Harbourn und R. Stock, Hrsg.), S. 55. London: Institute of Petroleum. 1969.
- ¹² W. Michkelson, Ber. Polytech. Inst. Tallinn, Serie A, Nr. 210, 267 (1964).
- ¹³ O. Eisen, A. Elwelt und L. Kudrjawzewa, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, Chemie, Geol. **21**, 219 (1972).
- ¹⁴ A. Elwelt, O. Eisen und L. Kudrjawzewa, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, Chemie, Geol. **21**, 24 (1972).
- ¹⁵ O. Eisen, A. Elwelt und L. Kudrjawzewa, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, Chemie, Geol. **20**, 287 (1971).
- ¹⁶ O. Eisen, L. Kudrjawzewa und A. Elwelt, Z. physik. Chem. (N. F.) **86**, 33 (1973).
- ¹⁷ Fisiko-chemitscheskie swoistwa individualnich uglewodorodow. Moskau: 1960.

*Dr. L. S. Kudrjawzewa
Institut für Chemie
Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR
Akadeemia tee 15
Tallinn 200026
Estnische SSR*