

## P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

## TLAK P Ā R B U T Y R A L D E H Y D O V

M. ŠEPRÁKOVÁ, J. PAULECH, J. DYKYJ

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Údaje o tlaku pár *izobutyr*aldehydu sa nepodarilo nájsť v dostupnej literatúre. Pre tlak pár *n*-butyraldehydu udáva J. K u c h i n s k á [1] rovnicu

$$\log P^\circ = 7,959 - (1768,379/T), \quad (1)$$

ktorá platí v rozsahu od  $-15^\circ\text{C}$  do  $+80^\circ\text{C}$ .

Tlaky pár obidvoch látok namerané v našom laboratóriu boli v rozsahu asi od 100 mm Hg do 760 mm Hg.

## Experimentálna časť

Tlak pár butyraldehydov sme stanovili dynamickou metódou Świętoslawského ebulio-  
metrom. Tlak sme merali modifikovaným Zimmerliho barometrom [2], odčítali kateto-  
metrom a udržiavali na konštantnej hodnote pomocou manostatu [3]. Teplotu sme merali  
normálnymi ortuťovými teplomermi.

Tabuľka 1

Fyzikálne vlastnosti použitých preparátov

<i>n</i> -Butyraldehyd		
	namerané	literatúra
Bod varu $^\circ\text{C}$	75,26	74,7 [5] 75,1 [1] 75,7 $\pm$ 0,2 [6] 73—77 [7]
Špecifická váha 20/4 $^\circ$	0,8032	0,8170 [7]
Index lomu $n_D$ , 20 $^\circ\text{C}$	1,3800	1,3843 [7]
<i>Izobutyr</i> aldehyd		
Bod varu $^\circ\text{C}$	64,12	65 [8] 63—64 [7]
Špecifická váha 20/4 $^\circ$	0,7925	0,7938 [7] 0,7898 [9]
Index lomu $n_D$ , 20 $^\circ\text{C}$	1,3734	1,37302 [7]

Butyraldehydy sú látky veľmi málo stabilné. Príprava čistých bezvodých preparátov je dosť obťažná. Aldehydy sa vyrobili dehydrogenáciou príslušných butanolov na CuO ako katalyzátore. Surové aldehydy sa rektifikovali, ďalej čistili extraktívnou rektifikáciou, nakoniec tesne pred meraním sa opäť rektifikovali. Napriek tomu bolo potrebné vymeniť preparát takmer pred každým meraním.

Fyzikálne údaje použitých aldehydov sú v tab. 1. Nesúhlas medzi rozličnými údajmi možno vysvetliť rôznou čistotou preparátov. V tab. 2 a 3 sú výsledky meraní. V poslednom stĺpci tab. 2 sú uvedené aj hodnoty tlaku *n*-butyraldehydu, počítané z rovnice (1).

Tabuľka 2  
Tlak pár *n*-butyraldehydu

<i>t</i> °C	$P^{\circ}_{\text{exp}}$ mm Hg	$P^{\circ}_{\text{vyp}}$ mm Hg	$\Delta P^{\circ}$ mm Hg	$P^{\circ}$ , počítané z rovnice (1) mm Hg
30,71	145,3	144,0	−1,3	138
38,36	200,8	201,1	+0,3	191
43,93	251,9	252,9	+1,0	241
48,33	300,0	300,7	+0,7	287
52,36	350,0	350,5	+0,5	337
55,90	400,0	399,1	−0,9	385
62,29	500,0	499,7	−0,3	486
67,73	600,0	599,3	−0,7	590
74,03	731,4	731,9	+0,5	735

Tabuľka 3  
Tlak pár *izobutyraldehydu*

<i>t</i> °C	$P^{\circ}_{\text{exp}}$ mm Hg	$P^{\circ}_{\text{vyp}}$ mm Hg	$\Delta P^{\circ}$ mm Hg
12,93	98,3	98,6	+0,3
18,95	131,3	131,3	0,0
23,98	164,9	164,9	0,0
29,68	210,8	211,3	+0,5
37,08	286,9	286,7	−0,2
44,63	384,9	384,4	+0,5
48,31	441,0	440,7	−0,3
54,53	550,7	550,5	−0,2
56,91	597,1	597,7	+0,6
62,85	729,3	729,2	−0,1

*Korelácia pokusných údajov*

Predbežným výpočtom sme sa presvedčili, že namerané hodnoty sa nedajú korelovať dostatočne presne v celom rozsahu Antoineovou alebo Calingaert—Davisovou rovnicou. Aby bolo možné použiť tieto jednoduché rovnice, bolo by treba rozdeliť študovaný

rozsah na dva intervaly a tlak pár každej látky vyjadriť dvoma rovnicami. Namerané údaje sme preto korelovali pomocou Nernstovej rovnice:

$$\log P^\circ = A - \frac{B}{T} + 1,75 \log T + CT, \quad (2)$$

kde

- $P^\circ$  = tlak pár,  
 $T$  = absolútna teplota,  
 $A, B, C$  = empirické konštanty.

Väčšina konštánt interpolačných rovníc pre tlak pár, ktoré sa uvádzajú v literatúre, je počítaná tak, že za závisle premennú sa berie hodnota  $\log P^\circ$ . Konštanty sa zvyčajne počítajú metódou najmenších štvorcov. Keďže premennou je  $\log P^\circ$  a nie  $P^\circ$ , vypočítané konštanty vyhovujú podmienke, aby súčet štvorcov rozdielov logaritmov tlaku ( $\log P_{\text{exp}}^\circ - \log P_{\text{vyp}}^\circ$ ) bol minimálny. Takto vypočítané rovnice veľmi dobre vystihujú logaritmus tlaku, ale nie tlak. Avšak pre praktické účely je potrebné, aby interpolačná rovnica čo najlepšie opisovala tlak pár, a nie logaritmus tlaku. Preto konštanty Nernstovej rovnice sa počítali z rovnice, upravenej do tvaru

$$P^\circ = 10^A - B/T + 1,75 \log T + CT \quad (3)$$

Konštanty sa počítali metódou najmenších štvorcov postupnými iteráciami [4].

Numerické hodnoty konštánt uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4  
 Numerické hodnoty konštánt Nernstovej rovnice

Butyraldehyd	$A$	$B$	$C$
normálny	7,90108	2322,127	—0,008048
<i>izo</i>	6,01614	1946,999	—0,005297

V tab. 2 a 3 sú uvedené hodnoty tlaku  $P_{\text{vyp}}^\circ$  vypočítané z rovnice (2) a porovnané s experimentálnymi hodnotami  $P_{\text{exp}}^\circ$ . Priemerná odchýlka vypočítaných hodnôt od experimentálnych hodnôt ( $\Delta P^\circ = P_{\text{vyp}}^\circ - P_{\text{exp}}^\circ$ ) je pri *n*-butyraldehyde  $\pm 0,69$  mm Hg, pri *izobutyraldehyde*  $\pm 0,27$  mm Hg.

### Súhrn

Nameraný tlak pár *n*-butyraldehydu a *izobutyraldehydu* v rozmedzí asi od 100 mm Hg do 760 mm Hg. V uvedenom intervale možno závislosť tlaku pár od teploty opísať Nernstovou rovnicou (2). Hodnoty konštánt rovnice (2) sú uvedené v tab. 4.

Priemerná odchýlka vypočítaných hodnôt od nameraných hodnôt je pri *n*-butyraldehyde  $\pm 0,69$  mm Hg, pri *izobutyraldehyde*  $\pm 0,27$  mm Hg.

## ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ БУТИРАЛЬДЕГИДОВ

М. ШЕПРАКОВА, Й. ПАУЛЕХ, Я. ДИКИЙ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

## Выводы

Было измерено давление паров *n*-бутиральдегида и изобутиральдегида в границах прибл. от 100 до 760 мм Hg. В приведенном интервале можно вывести зависимость давления паров на температуре при помощи уравнения Нернста (2). Значения констант уравнения (2) приводятся в таблице 4.

Среднее отклонение высчитанных значений от намеренных у *n*-бутиральдегида равняется  $\pm 0,69$  мм Hg, у изобутиральдегида  $\pm 0,27$  мм Hg.

Поступило в редакцию 11. 10. 1958 г.

## DAMPFDRUCK DER BUTYRALDEHYDE

M. ŠEPRÁKOVÁ, J. PAULECH, J. DYKYJ

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

## Zusammenfassung

Es wurde der Dampfdruck von *n*-Butyraldehyd und *Isobutyraldehyd* im Bereich von 100—760 mm Hg gemessen. Im angeführten Intervall kann man die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur durch die Nernstsche Gleichung (2) beschreiben. Die Werte der Konstanten dieser Gleichung (2) werden in Tab. 4 angeführt.

Die durchschnittliche Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten beträgt bei *n*-Butyraldehyd  $\pm 0,69$  mm Hg, bei *Isobutyraldehyd*  $\pm 0,27$  mm Hg.

In die Redaktion eingelangt den 11. 10. 1958

## LITERATÚRA

1. K u c h i n s k a j a J., *Sbornik trudov opytnogo zavoda im. akad. S. V. Lebedeva*, Moskva 1938, 27; C. A. 34, 3147<sup>2</sup> (1940). — 2. P a u l e c h J., Chem. prům. 5, 392 (1955). — 3. P a u l e c h J., Chem. prům. 8, 367 (1958). — 4. K r y l o v A. N., *Lekcii o približonnych vyčislenijach*, Moskva 1950, 379. — 5. T i m m e r m a n s J., Bull. soc. chim. Belges 36, 506 (1927). — 6. T i m m e r m a n s J., Bull. soc. chim. Belges 31, 391 (1922). — 7. B r ü h l, Lieb. Ann. 203, 18 (1880); cit. podľa *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, Hw., IV. vyd., I. diel, 662. — 8. U s h e r w o o d, J. Chem. Soc. 123, 1723 (1923); cit. podľa *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, 2. Ergw., I. diel. — 9. F o s s e k, Monatsh. 4, 662 (1883); cit. podľa *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, Hw., IV vyd., I. diel.

Došlo do redakcie 11. 10. 1958

## Adresa autorov:

Milina Šepráková, inž. Jozef Paulech, dr. inž. Jaroslav Dykyj, Výskumný ústav acetylénovej chémie v Nováčkoch.