

Additives Verfahren zur Abschätzung der kritischen Temperatur aus dem normalen Siedepunkt

Von Doz. Dr. phil. L. RIEDEL

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe*)

An Hand einer umfangreichen Tabelle wird gezeigt, daß sich das Guldbergsche Verhältnis $\vartheta = T_s/T_k$ für organische Verbindungen additiv aus Atom- und Gruppenwerten zusammensetzen läßt. Damit wird es möglich, die absolute kritische Temperatur T_k eines organischen Stoffes abzuschätzen, wenn dessen Siedetemperatur T_s bekannt ist.

Zur Abschätzung unbekannter kritischer Temperaturen bedient man sich häufig der Guldbergschen Regel, nach der das Verhältnis $\vartheta = T_s/T_k$ der absoluten Siedetemperatur T_s zur absoluten kritischen Temperatur T_k für viele Stoffe in der Nähe von 0,64 liegt. Eine nähere Betrachtung zeigt allerdings, daß häufig (und zwar keineswegs nur bei assoziierten Stoffen) erhebliche Abweichungen von diesem Durchschnittswert auftreten. Bei der großen Bedeutung der kritischen Temperatur zur Ermittlung des thermischen Verhaltens noch nicht untersuchter Stoffe nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände wurde daher vielfach versucht, ein genaueres Verfahren zur Berechnung von T_k aus T_s aufzufinden. 1942 haben H. P. Meissner und E. M. Redding¹⁾ nach einer kritischen Prüfung der älteren Vorschläge neue Regeln angegeben, nach denen man die kritischen Daten vorausberechnen kann. Hinsichtlich der kritischen Temperatur werden die Stoffe in vier Gruppen zusammengefaßt, für die je eine andere lineare Beziehung zwischen T_k und T_s angegeben wird. Abgesehen von der sehr willkürlichen Gruppeneinteilung betragen die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Werten für T_k häufig mehr als 2%, und zwar auch in Fällen, in denen die Meßwerte als sicher angesehen werden dürfen, so daß auch dieses Verfahren nicht als endgültig befriedigend angesehen werden kann.

Bei der Beschäftigung mit dieser Frage machte der Verfasser schon vor längerer Zeit die Feststellung, daß das Guldbergsche Verhältnis $\vartheta = T_s/T_k$ in beliebigen homologen Reihen stets gleichmäßig ansteigt und sich auch bei anderen Substitutionen stets um etwa gleiche Beträge ändert, so daß sich mit Hilfe der Meßergebnisse für T_s und T_k ein System von Atom- bzw. Gruppenwerten bestimmen läßt, das die Vorausberechnung von ϑ allein auf Grund der chemischen Struktur des betreffenden Stoffes ermöglicht. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse unterblieb damals jedoch aus zeitbedingten Gründen.

Vor kurzem mußte nun der Verfasser feststellen, daß dieselbe (natürlich sehr naheliegende) Beobachtung inzwischen auch von anderer Seite gemacht und veröffentlicht worden war. L. H. Thomas²⁾ gibt auch bereits Atom- und Bindungswerte zur Bestimmung von ϑ an und stellt in einer Tabelle die damit berechneten und die empirischen ϑ -Werte nebeneinander. Leider scheint das Inkrementenschema durch einen Druck- oder Rechenfehler entstellt zu sein. Da es ferner aus großen positiven und negativen Zahlen besteht, die sich bei der Addition weitgehend kompensieren, ist die praktische Anwendung etwas umständlich. Außerdem führt Thomas in seiner Tabelle nur eine Auswahl von 29 Stoffen an, so daß sich ein sicheres Urteil über die Brauchbarkeit des Verfahrens im Einzelfall nicht gewinnen läßt. Aus diesen Gründen — und auch, weil die Arbeit von Thomas in Deutschland kaum bekannt geworden sein dürfte — hielt es der Verfasser nicht für überflüssig, die Ergebnisse seiner Untersuchung, trotz der Vorwegnahme des wesentlichen Inhalts durch Thomas, nun auch noch bekanntzugeben.

*) Vorgetragen auf der 22. Tagung des VDI-Ausschusses für Wärmeforschung am 15. Oktober 1951 in Köln.

Prüfung der Additivität von ϑ und Bestimmung der Atom- bzw. Gruppenwerte

In Tabelle 1 sind alle organischen Stoffe, nach ihrem chemischen Charakter geordnet, zusammengestellt, für die dem Verfasser Meßwerte der kritischen Temperatur bekannt geworden sind. Diese wurden, soweit es sich um ältere Messungen handelt, den bekannten Tabellenwerken (*Landolt-Börnstein*; Int. Crit. Tables) entnommen. Ihre Herkunft ist in jedem Falle der Spalte „Quelle für T_k “ zu entnehmen. Dann folgt unter ϑ das aus den Meßergebnissen für T_s und T_k berechnete Verhältnis $\vartheta = T_s/T_k$ und in der letzten Spalte eine für jeden Stoff additiv aus Atom- und Gruppenwerten berechnete Größe $\bar{\vartheta}$, über die im folgenden Näheres gesagt wird.

Sehr erschwert wird die Prüfung der Additivität von ϑ und die Berechnung geeigneter Substitutionsinkremente durch die Tatsache, daß für viele Stoffe nur sehr unzuverlässige, vielfach aus dem vorigen Jahrhundert stammende Meßwerte vorliegen. Wenn sich daher die ϑ -Werte einzelner Stoffe in eine sonst für diese Stoffgruppe bestätigte Gesetzmäßigkeit nicht einordnen lassen, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit auf Meßfehler schließen. Dabei zeigt sich, daß von vornherein als zuverlässig anzusehende Meßergebnisse sich stets sehr gut in ein additives Schema einfügen, und daß stark abweichende Werte häufig auf den gleichen Verfasser zurückgehen. Es wäre daher falsch, die Atom- und Bindungswerte so auszuwählen, daß sämtliche vorliegenden ϑ -Werte im Mittel gleichmäßig gut wiedergegeben werden. Tatsächlich wurden bei der Bestimmung der Inkremente stets nur die zuverlässigsten Meßwerte der betreffenden Stoffgruppe berücksichtigt.

Aus den (vielleicht mit Ausnahme von Dekan) sehr zuverlässigen Meßwerten für die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe (Tab. 1, Nr. 1—9) erhält man zunächst den Basiswert $\bar{\vartheta} = 0,590$ für Methan und den wichtigen Anstieg in homologen Reihen (d. h. bei Einführung einer weiteren Methylengruppe in das Molekül): $\Delta\bar{\vartheta} = 0,016$. Faßt man nun, was nahe liegt, diese beiden Werte einfach als Summen der entsprechenden Atomwerte auf: $C + 4H = 0,590$ und $C + 2H = 0,016$, so erhält man für $H = 0,287$ und $C = -0,558$, also große Beträge von entgegengesetztem Vorzeichen, die sich bei der Summierung über die Atome eines Moleküls weitgehend kompensieren und die Berechnung unnötig erschweren. Wir haben daher dieses von Thomas benutzte Rechenschema nicht angewandt, obwohl prinzipielle Gründe nicht dagegen sprechen. Zweckmäßiger erscheint es, einen allgemeinen Grundwert A einzuführen, der in dem ϑ -Wert jeden Stoffes, also auch in dem des Methans (nicht aber in dem Differenzwert für die CH_2 -Gruppe) enthalten ist, so daß: $A + C + 4H = 0,590$ und $C + 2H = 0,016$. Setzt man weiter den Atomwert für Wasserstoff willkürlich $H = 0,000$, was besonders bequem erscheint, so ergibt sich $C = 0,016$ in normalen Ketten.

Der Vergleich der empirischen ϑ -Werte der verzweigten Paraffine (Tab. 1, Nr. 10—24) mit denen der entsprechenden normalen Verbindungen zeigt, daß man mit reinen Atomwerten nicht auskommt, sondern auch den Bindungszustand der C-Atome berücksichtigen muß. Führt man für die einen einfachen bzw. doppelten Verzweigungspunkt bildenden (d. h. an 3 bzw. 4 weitere C-Atome gebundenen) Kohlenstoff-Atome die neuen Atomwerte: $-C< = 0,013$ bzw. $>C< = 0,003$ ein, so ergibt sich, wie Tab. 1

Tabelle I. Siedepunkt T_s , kritische Temperatur T_k und Guldbergsches Verhältnis $\phi = T_c/T_k$ für organische Verbindungen, empirisch (ϕ) bzw. additiv berechnet ($\bar{\phi}$)

Nr.	Stoff	T_s	T_k	Quelle für T_k	ϕ	$\bar{\phi}$	Nr.	Stoff	T_s	T_k	Quelle für T_k	ϕ	$\bar{\phi}$
1	Methan	111,8	190,3	Cardoso 1915	0,588	0,590	43	Benzol	353,3	561,7	Simon 1938	0,629	0,631
2	Athan	184,6	305,5	Beattie, Su u. Simard 1939	0,604	0,606	44	Toluol	383,8	593,1	Simon 1938	0,647	0,647
3	Propan	231,0	370,0	Beattie, Hadlock u. Poffenberger 1935	0,624	0,622	45	Athylbenzol	409,3	617,2	Simon 1938	0,663	0,663
4	n-Butan	272,7	425,4	Kay 1940	0,641	0,638	46	o-Xylol	417,6	631,2	Simon 1938	0,662	0,663
5	n-Pentan	309,2	470,4	Young 1910	0,657	0,654	47	m-Xylol	412,3	616,8	Simon 1938	0,668	0,663
6	n-Hexan	342,0	507,9	Kay 1946	0,673	0,670	48	p-Xylol	411,5	615,9	Simon 1938	0,667	0,679
7	n-Heptan	371,6	540,2	Beattie u. Kay 1937	0,688	0,686	49	n-Propylbenzol	432,5	638,8	Altschul 1893	0,669	0,676
8	n-Octan	398,8	569,4	Young 1910	0,700	0,702	50	i-Propylbenzol	425,6	635,9	Altschul 1893	0,676	0,679
9	n-Dekan	447,2	603,6	Altschul 1893	0,741	0,734	51	Pseudocumol	442,4	654,4	Altschul 1893	0,676	0,679
10	i-Butan	261,5	408,6	Beattie, Edwards u. Marple 1949	0,640	0,635	52	Mesitylen	437,8	640,9	Altschul 1893	0,683	0,679
11	i-Pentan	301,1	461,0	Young 1910	0,653	0,651	53	n-Butylbenzol	456,3	661,0	Simon 1938	0,690	0,695
12	i-Hexan	333,4	498,1	Kay 1946	0,669	0,667	54	i-Butylbenzol	444,6	650,3	Altschul 1893	0,684	0,692
13	3-Methylpentan	336,4	504,4	Kay 1946	0,667	0,667	55	p-Cymol	449,9	651,8	Altschul 1893	0,680	0,692
14	i-Heptan	363,2	531,1	Edgar u. Calingaert 1929	0,684	0,683	56	Durool	465,2	675,7	Guye u. Mallet 1901	0,689	0,695
15	3-Methylhexan	365,1	535,6	Edgar u. Calingaert 1929	0,682	0,683	57	Diphenyl	529,3	768,8	Guye u. Mallet 1901	0,688	0,688
16	3-Athylpentan	366,5	540,8	Edgar u. Calingaert 1929	0,678	0,683	58	Diphenylmethan	538,6	770,2	Guye u. Mallet 1901	0,699	0,704
17	2,3-Dimethylbutan	331,2	500,3	Kay 1946	0,662	0,664	59	cis-Dekalin	467,8	691,7	Kamenz, Gross u. Tappe 1937	0,676	0,674
18	2,3-Dimethylpentan	362,9	537,8	Edgar u. Calingaert 1929	0,675	0,680	60	trans-Dekalin	458,7	681,5	Kamenz, Gross u. Tappe 1937	0,673	0,674
19	2,4-Dimethylpentan	354,0	520,3	Edgar u. Calingaert 1929	0,680	0,680	61	Naphthalin	491,1	751,7	Schröer 1941	0,653	0,656
20	2,5-Dimethylhexan	382,5	550,0	Young 1910	0,695	0,696	62	Methylchlorid	249,4	416,0	Churchill 1932	0,600	0,603
21	2,2-Dimethylbutan	322,9	489,4	Kay 1946	0,660	0,657	63	Methylenchlorid	313,4	510,7	Harand 1935	0,614	0,616
22	2,2-Dimethylpentan	352,1	520,9	Edgar u. Calingaert 1929	0,676	0,673	64	Chloroform	334,4	535,7	Neukirch 1925	0,624	0,626
23	2,2,3-Trimethylbutan	354,1	531,5	Edgar u. Calingaert 1929	0,666	0,670	65	Tetrachlorkohlenstoff	349,9	556,4	Young 1910	0,629	0,629
24	2,2,4-Trimethylpentan	372,4	544,3	Beattie u. Edwards 1948	0,684	0,686	66	Athylchlorid	285,5	460,4	Berthoud 1917	0,620	0,619
25	Cyclopentan	322,4	511,8	Kay 1947	0,630	0,629	67	1,1-Dichloräthan	330,4	523,2	Nadejdine 1887	0,631	0,632
26	Methylcyclopentan	345,0	532,8	Kay 1947	0,647	0,645	68	1,2-Dichloräthan	356,7	561,6	Nadejdine 1887	0,635	0,632
27	Athylcyclopentan	376,6	569,5	Kay 1947	0,661	0,661	69	n-Propylchlorid	320,0	503,2	Berthoud 1917	0,636	0,635
28	Cyclohexan	354,0	553,4	Simon 1938	0,640	0,640	70	Allylchlorid	318,3	513,9	Pawlewski 1882	0,619	0,632
29	Methylcyclohexan	374,1	572,3	Kay 1947	0,654	0,656	71	Chlorbenzol	405,0	632,4	Young 1910	0,640	0,644
30	Athylen	169,5	282,5	Kay 1948	0,600	0,603	72	Methylfluorid	194,8	317,8	Cawood u. Patterson 1932	0,613	0,605
31	Propylen	225,4	365,0	Marchman, Prengle u. Motard 1949	0,618	0,619	73	Difluor-Monochlormethan	232,4	369,2	Benning u. McHarness 1940	0,629	0,630
32	i-Butylen	266,2	417,9	Beattie, Ingersoll u. Stockmayer 1942	0,637	0,632	74	Monofluor-Dichlormethan	282,1	451,7	Benning u. McHarness 1940	0,625	0,628
33	Amylen	303,2	474,4	Pictet u. Altschul 1895	0,639	0,651	75	Tetrafluorkohlenstoff	145,2	227,7	Fiske 1949	0,638	0,637
34	i-Amylen	298,2	464,8	Nadejdine 1882	0,642	0,648	76	Trifluoromonochlormethan	191,7	301,9	Riedel 1941	0,635	0,635
35	Hexylen	336,7	516,7	Altschul 1893	0,652	0,667	77	Difluordichlormethan	243,4	384,7	Bichowsky u. Gilkey 1931	0,633	0,633
36	Octylen	395,7	578,0	Altschul 1893	0,685	0,699	78	Monofluor-Trichlormethan	296,9	471,2	Benning u. McHarness 1940	0,630	0,631
37	Propadien	238,9	393,9	Lespieu u. Chavanne 1905	0,607	0,606	79	Athylfluorid	235,5	375,3	Booth u. Swinehart 1935	0,627	0,621
38	1,3-Butadien	268,7	426,0	Templeton u. Davies 1944	0,631	0,632	80	Tetrafluor-Dichloräthan	277,3	419,2	(zitiert bei Plank 1942)	0,662	0,666
39	Diallyl	332,7	507,6	Pawlewski 1882	0,655	0,664	81	Trifluor-Trichloräthan	320,8	487,3	Benning u. McHarness 1940	0,658	0,664
40	Diämylen	443,2	614,7	Altschul 1893	0,721	0,728	82	Difluor-Tetrachloräthan	366,0	551,2	Hovorka u. Geiger 1933	0,664	0,662
41	Acetylen	(187,0)	308,7	Cardoso u. Baume 1912	0,606	—	83	Trifluoräthylen	196,9	306,5	Reinfrew u. Lewis 1946	0,642	0,640
42	Methylacetylen	250,0	402,7	Lespieu u. Chavanne 1905	0,621	—	84	Trifluor-Monochloräthylen	245,3	380,2	Booth u. Swinehart 1935	0,645	0,638
							85	Fluorbenzol	358,0	559,7	Young 1910	0,640	0,646
							86	Methylbromid	276,6	467,2	Hsia 1931	0,592	0,600
							87	Trifluor-Monobrommethan	214,5	339,8	Watermann 1951	0,631	0,632
							88	Athylbromid	311,6	504,0	Herz u. Neukirch 1923	0,618	0,616
							89	1,2-Dibromäthan	404,8	583,0	Vespignani 1903	0,694	0,626
							90	Brombenzol	429,3	670,2	Young 1910	0,641	0,641

Nr.	Stoff	T_s	T_k	Quelle für T_k	ϕ	$\bar{\phi}$	Nr.	Stoff	T_s	T_k	Quelle für T_k	ϕ	$\bar{\phi}$
91	Methylalkohol	337,8	513,2	Young 1910	0,658	(0,660)	141	Methylisobutyrat	365,5	540,7	Young 1910	0,676	0,674
92	Äthylalkohol	351,5	516,3	Young 1910	0,681	(0,676)	142	Amylformiat	403,6	575,8	Nadejdine 1887	0,701	0,693
93	n-Propylalkohol	370,4	536,9	Young 1910	0,690	(0,692)	143	i-Amylformiat	396,7	577,8	Pawlewski 1883	0,687	0,690
94	i-Propylalkohol	355,5	516,6	Brown 1906	0,688	(0,689)	144	Butylacetat	399,3	579,1	Pawlewski 1883	0,690	0,693
95	Allylalkohol	370,3	545,1	Nadejdine 1882	0,679	(0,689)	145	i-Butylacetat	391,2	561,5	Nadejdine 1887	0,697	0,690
96	n-Butylalkohol	391,0	560,2	Herz u. Neukirch 1923	0,698	(0,708)	146	Propylpropionat	395,8	578,0	Pawlewski 1883	0,685	0,693
97	i-Butylalkohol	381,1	552,2	Brown 1906	0,690	(0,705)	147	Äthylbutyrat	394,7	566,0	Nadejdine 1887	0,697	0,693
98	sek. Butylalkohol	372,7	538,4	Brown 1906	0,692	(0,705)	148	Äthylisobutyrat	383,2	553,6	Nadejdine 1887	0,692	0,690
99	tert. Butylalkohol	355,7	508,1	Pawlewski 1883	0,700	(0,695)	149	Methylvalerat	400,5	566,9	Nadejdine 1887	0,706	0,693
100	i-Amylalkohol	405,2	582,9	Brown 1906	0,695	(0,721)	150	i-Amylacetat	415,2	599,3	Brown 1906	0,693	0,706
101	tert. Amylalkohol	375,5	544,9	Brown 1906	0,689	(0,711)	151	i-Butylpropionat	410,0	591,9	Pawlewski 1883	0,693	0,706
102	n-Heptylalkohol	447,2	638,5	Brown 1906	0,700	(0,756)	152	Propylbutyrat	416,2	599,8	Pawlewski 1883	0,694	0,709
103	n-Octylalkohol	467,7	658,7	Brown 1906	0,710	(0,772)	153	Propylisobutyrat	408,6	589,2	Pawlewski 1883	0,694	0,706
104	sek. Octylalkohol	452,2	637,3	Brown 1906	0,710	(0,769)	154	Äthylvalerat	419,2	570,2	De Heen 1888	0,735	0,709
105	Phenol	455,0	692,4	Radice 1899	0,657	0,660	155	Äthylisovalerat	407,9	588,0	Brown 1906	0,694	0,706
106	o-Kresol	464,2	695,5	Radice 1899	0,667	0,676	156	i-Amylpropionat	433,4	611,4	Brown 1906	0,709	0,722
107	m-Kresol	475,4	705,2	Guye u. Mallet 1902	0,674	0,676	157	i-Butylbutyrat	430,1	611,4	Brown 1906	0,703	0,722
108	p-Kresol	475,1	699,2	Radice 1899	0,679	0,676	158	i-Butylisobutyrat	421,8	601,9	Brown 1906	0,701	0,719
109	Thymol	506,1	698,3	Radice 1899	0,725	0,721	159	Propylisovalerat	429,1	609,1	Brown 1906	0,704	0,722
110	Dimethyläther	248,3	400,2	Winkler u. Maass 1933	0,620	0,626	160	i-Amylbutyrat	451,8	618,8	Brown 1906	0,730	0,738
111	Methyläthyläther	280,8	437,9	Berthoud u. Brum 1924	0,641	0,642	161	i-Butylisovalerat	441,7	621,4	Brown 1906	0,711	0,735
112	Diäthyläther	307,8	467,0	Young 1910	0,659	0,658	162	Äthylcaprylat	481,5	658,7	Brown 1906	0,731	0,757
113	Äthylpropyläther	336,8	500,6	Berthoud u. Brum 1924	0,673	0,674	163	Äthylpelargonat	500,2	674,0	Brown 1906	0,742	0,773
114	Äthylallyläther	337,2	518,2	Pawlewski 1882	0,651	0,671	164	Äthylcrotonat	409,7	599,2	Pawlewski 1882	0,684	0,690
115	Anisol	427,0	641,7	Guye u. Mallet 1902	0,665	0,667	165	Methylamin	266,9	430,1	Berthoud 1917	0,620	0,617
116	Phenetol	443,2	647,2	Guye u. Mallet 1902	0,685	0,683	166	Äthylamin	289,7	456,4	Berthoud 1917	0,635	0,633
117	Diphenyläther	531,5	767,2	Shurawlew 1937	0,693	0,708	167	Dimethylamin	280,0	437,8	Berthoud 1917	0,640	0,633
118	Äthylperoxyd	283,7	465,2	Maass u. Boomer 1922	0,610	0,611	168	Propylamin	321,0	497,0	Berthoud 1917	0,646	0,649
119	Methylal	315,5	488,4	Bourgom 1924	0,646	0,662	169	Diäthylamin	328,9	496,5	Berthoud 1917	0,662	0,665
120	Acetal	375,2	527,6	Pawlewski 1882	0,711	0,726	170	Dipropylamin	382,4	550,2	Berthoud 1917	0,695	0,697
121	Paraldehyd	397,1	563,2	Hollmann 1903	0,705	0,700	171	Anilin	457,6	698,8	Guye u. Mallet 1902	0,655	0,658
122	Acetaldehyd	293,4	461,2	Hollmann 1903	0,636	0,636	172	Methylamin	469,4	701,8	Radice 1893	0,669	0,674
123	Aceton	329,4	508,2	Herz u. Neukirch 1923	0,648	0,652	173	Trimethylamin	276,1	433,7	Vincent u. Chappius 1886	0,637	0,634
124	Acetanhydrid	413,2	569,2	Vespignani 1903	0,726	0,718	174	Triäthylamin	362,5	535,4	Neukirch 1923	0,677	0,682
125	Essigsäure	391,7	594,8	Young 1910	0,659	0,660	175	Dimethylamin	467,3	687,6	Guye u. Mallet 1902	0,680	0,675
126	Propionsäure	414,5	610,8	Schmidt 1891	0,679	0,676	176	Dimethyl-o-toluidin	457,8	668,0	Guye u. Mallet 1902	0,685	0,691
127	Buttersäure	437,2	627,9	Brown 1906	0,696	0,692	177	Blausäure	298,8	456,7	Bredig u. Teichmann 1925	0,654	(0,627)
128	i-Buttersäure	427,8	609,4	Brown 1906	0,702	0,689	178	Acetonitril	354,8	547,9	Ter Gazarian 1906	0,648	(0,643)
129	Valeriansäure	459,5	652,0	Brown 1906	0,705	0,708	179	Propionitril	370,3	564,4	Ter Gazarian 1906	0,657	(0,659)
130	i-Valeriansäure	449,7	633,9	Brown 1906	0,709	0,705	180	Butyronitril	390,7	582,3	Guye u. Mallet 1902	0,671	(0,675)
131	Methylformiat	305,0	487,2	Young 1910	0,626	0,629	181	Capronitril	437,2	622,0	Guye u. Mallet 1902	0,703	(0,707)
132	Äthylformiat	327,4	508,5	Young 1910	0,644	0,645	182	Benzonitril	464,3	699,4	Guye u. Mallet 1902	0,663	(0,684)
133	Methylacetat	330,3	506,9	Young 1910	0,652	0,645	183	Methylmercaptan	280,8	470,0	Berthoud u. Brum 1924	0,598	0,602
134	Propylformiat	354,1	538,0	Young 1910	0,658	0,661	184	Äthylmercaptan	308,2	498,7	Berthoud u. Brum 1924	0,619	0,618
135	Äthylacetat	350,3	523,3	Young 1910	0,669	0,661	185	Dimethylsulfoxid	310,5	503,1	Berthoud u. Brum 1924	0,618	0,618
136	Methylpropionat	352,9	530,6	Young 1910	0,665	0,661	186	Methyläthylsulfoxid	339,2	532,8	Ferretto 1900	0,635	0,634
137	i-Butylformiat	370,9	551,4	Nadejdine 1887	0,673	0,674	187	Diäthylsulfoxid	365,3	557,0	Berthoud u. Brum 1924	0,655	0,650
138	Propylacetat	374,7	549,4	Young 1910	0,682	0,677	188	Diallylsulfid	411,8	653,6	Ferretto 1900	0,648	0,676
139	Äthylpropionat	372,3	546,1	Young 1910	0,682	0,677	189	i-Amylsulfid	483,2	664,4	Ferretto 1900	0,727	0,740
140	Methylbutylret	375,9	554,5	Young 1910	0,678	0,677	190	Äthylsulfoxid	426,2	642,1	Ferretto 1900	0,665	0,662
							191	Thiophen	357,3	590,5	Pawlewski 1888	0,605	0,619

erkennen läßt, eine befriedigende Übereinstimmung von ϑ und $\bar{\vartheta}$ in dieser Stoffgruppe.

Die sehr zuverlässigen ϑ -Werte der in Tab. 1 (Nr. 25—29) angeführten Cycloparaffine lassen sich ausgezeichnet wiedergeben, wenn man für jedes im Ring gebundene C-Atom den Betrag 0,011 ansetzt und beachtet, daß Verzweigungen am Ring nicht zu berücksichtigen sind. Die Benzohomologen (Nr. 43—56) liefern den Wert $\bar{\vartheta} = 0,631$ für Benzol. Da hier gegenüber Cyclohexan mit 0,640 drei Doppelbindungen eingeführt wurden, ergibt sich, daß für jede Doppelbindung der Betrag von 0,003 von dem $\bar{\vartheta}$ -Wert des entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffes abzuziehen ist oder daß jedem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom der Atomwert $=C= = 0,0145$ zukommt. Damit lassen sich dann weiter die $\bar{\vartheta}$ -Werte der Olefine und Diene (Tab. 1, Nr. 30—40) aus denen der Paraffine bestimmen. Die dabei auftretenden stärkeren Unterschiede zwischen ϑ und $\bar{\vartheta}$ sind zweifellos zum großen Teil auf fehlerhafte Meßergebnisse zurückzuführen. Bei Hexylen weist der Autor selbst auf die Unsicherheit seines T_k -Wertes hin und die von Pawlewski (Nr. 39) ermittelten T_k -Werte für Stoffe, bei denen ein Vergleich mit zuverlässigen neueren Resultaten möglich ist, sind meist um rund 10° zu hoch, so daß dessen ϑ -Werte meist um 1 bis 2% zu klein sein dürften, worauf auch Thomas hinweist. Beim Propadien (Nr. 37) tritt ein zweimal doppelt gebundenes C-Atom auf, wofür es naheliegt, denselben Atomwert $=C= = 0,003$ anzusetzen wie für das an vier andere C-Atome gebundene ($>C<$), was in der Tat zu guter Übereinstimmung führt.

Der (eingeklammerte) Wert für die Siedetemperatur des bei Atmosphärendruck sublimierenden Acetylen (Nr. 41) wurde durch Extrapolation der Dampfdruckkurve gewonnen. Die ϑ -Werte von Acetylen und Methylacetylen stimmen fast mit denen von Athan bzw. Propan (Nr. 2 und 3) überein. Auf die Angabe eines Inkrements für die Dreifachbindung möchten wir jedoch verzichten, da die experimentellen Grundlagen hierfür kaum ausreichen dürften.

Der $\bar{\vartheta}$ -Wert des Diphenyls (Nr. 57) berechnet sich leicht aus dem des Benzols zu $A + 2 \cdot (0,631 - A) = 2 \cdot 0,631 - 0,574 = 0,688$ in überraschend guter Übereinstimmung mit dem empirischen Wert. Dekalin (Nr. 59) enthält acht gewöhnliche Ringatome, die mit je 0,011 anzusetzen sind, sowie zwei den beiden Ringen angehörige Atome, für die es sinnvoll erscheint, das Ringinkrement zweimal abzuziehen: $0,016 - 2 \cdot 0,005 = 0,006$, womit sich der in der Tabelle genannte $\bar{\vartheta}$ -Wert ergibt. Beim Naphthalin (Nr. 61) liegen entsprechend acht aromatisch gebundene Ringatome und zwei wieder in allen Valenzen an C gebundene Atome vor, für die der Atomwert 0,003 einzusetzen ist, so daß $\bar{\vartheta} = 0,574 + 8 \cdot 0,0095 + 2 \cdot 0,003 = 0,656$ wird.

Die ϑ -Werte der Halogenverbindungen (Nr. 62 bis 90) lassen sich (mit Ausnahme der sehr wahrscheinlich fehlerhaften Ergebnisse für Nr. 70 und Nr. 89) befriedigend darstellen, wenn man folgende Atomwerte benutzt: F = 0,015; Cl = 0,013; Br = 0,010 und dabei den Bindungs-(Verzweigungs-)Zustand der C-Atome wie bei den Kohlenwasserstoffen berücksichtigt, also beispielsweise bei Chloroform (Nr. 64) den Wert 0,013, bei Tetrachlorkohlenstoff (Nr. 65) und Tetrafluoräthylen (Nr. 83) dagegen den Wert 0,003 verwendet.

Die $\bar{\vartheta}$ -Werte der Äther (Nr. 110—121), Ketone (Nr. 122 bis 124) und Ester (Nr. 131—164) wurden mittels der Werte 0,020 für ätherartig gebundenen Sauerstoff, 0,046 für die CO-Gruppe und 0,039 für die COO-Gruppe berechnet. Da hier vielfach nur veraltete Meßwerte vorliegen, ist die Übereinstimmung zwischen ϑ und $\bar{\vartheta}$ deutlich schlechter als bei den bisher betrachteten Verbindungen. Sicher falsch dürften die T_k -Werte von Äthylallyläther (Nr. 114) und Äthylvalerat sein (Nr. 154), während bei Methylal (Nr. 119) und Acetal (Nr. 120), die in chemischem Sinne nicht unmittelbar zu den Äthern zu zählen sind, möglicherweise mit anderen Atomwerten gerechnet werden muß. Die gute Übereinstimmung zwischen ϑ und $\bar{\vartheta}$ für Äthylenoxyd (Nr. 118) zeigt, daß das Ringinkrement von $-0,005$ mit Erfolg auch für Heterocyclen und Dreieringe verwendet werden kann. Ob die systematischen Abweichungen bei den höheren Estern (Nr. 150—163) ganz auf Meßfehler zurückzuführen sind, oder ob der Anstieg von ϑ in homologen Reihen bei längeren Ketten tatsächlich schwächer wird, ist leider nicht zu entscheiden, da vergleichbare Messungen anderer Autoren fehlen. Gerade in solchen Fällen zeigt sich der Wert einer vollständigen Tabelle, die dem Benutzer stets ein Urteil über die zu erwartenden Abweichungen ermöglicht und eine kritiklose Anwendung des Verfahrens verhindern kann.

Man wird von vornherein nicht erwarten dürfen, daß sich auch bei den assoziierenden Stoffen, bei denen sich der Molekularzu-

stand zwischen Siede- und kritischer Temperatur ändert, so einfache Gesetzmäßigkeiten zeigen. Die Übereinstimmung für die Carbonsäuren (Nr. 125—130), berechnet mit dem Wert von 0,070 für die COOH-Gruppe (gegenüber 0,039 bei den Estern!) und für die Phenolhomologen (Nr. 105—109), berechnet mit 0,029 für die OH-Gruppe, zeigt, daß das Verfahren auch bei solchen Stoffen in gewissen Grenzen zu brauchbaren Ergebnissen führt. Für die ersten Alkohole (Nr. 91—94) erhält man dagegen für die Hydroxylgruppe den viel höheren Wert von 0,070, der jedoch, wie die Tabelle zeigt, bei den höheren Alkoholen zu erheblichen Abweichungen führt, weshalb wir das Verfahren als für diese Stoffgruppe ungeeignet ansehen müssen und die mit 0,070 berechneten $\bar{\vartheta}$ -Werte in Klammern gesetzt haben.

Bei den Aminen (Nr. 165—176) wurde in Analogie zu den verzweigten Kohlenwasserstoffen neben dem Atomwert des einfach oder doppelt an C-Atome gebundenen Stickstoff-Atoms von 0,027 (primäre und sekundäre Amine) der wesentlich kleinere Wert 0,012 für das dreifach an C gebundene N-Atom (in tertiären Verbindungen) eingeführt. Die $\bar{\vartheta}$ -Werte der untersuchten Nitrile (Nr. 177—182) wurden mit dem Wert 0,053 für die CN-Gruppe berechnet, wobei allerdings für Blausäure und Benzotrinitril erhebliche Abweichungen auftreten, weshalb wir auch diese assoziierenden Stoffe, wie die Alkohole, als außerhalb der Anwendungsgrenzen des Verfahrens liegend betrachten und die $\bar{\vartheta}$ -Werte in Klammern gesetzt haben.

Bei den Schwefelverbindungen (Nr. 183—191) braucht man zwischen Sulfiden und Mercaptanen nicht zu unterscheiden (im Gegensatz zu Äthern und Alkoholen) und findet mit dem Atomwert S = 0,012 im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung, wie Tab. 1 zeigt. Die großen Abweichungen für Dialkylsulfid und Thiophen sind sicher zum größten Teil auf fehlerhafte Meßwerte zurückzuführen.

Atom- und Gruppenwerte

In Tabelle 2 wurden die zur Berechnung der $\bar{\vartheta}$ -Werte der Tabelle 1 benutzten Atom- und Gruppenwerte zusammengestellt. Damit lassen sich noch nicht gemessene kritische Temperaturen beliebiger organischer Verbindungen, die zu den besprochenen Gruppen gehören und deren Siedepunkte bekannt sind, leicht und im allgemeinen mit befriedigender Genauigkeit berechnen. Es dürfte jedoch empfehlenswert sein, sich in jedem Einzelfalle an Hand von Tabelle 1 von der Brauchbarkeit des Verfahrens für die betreffende Stoffgruppe zu überzeugen. In den meisten Fällen wird man auch rascher zum Ziele kommen, wenn man bei der Berechnung von $\bar{\vartheta}$ von dem Wert eines in der Tabelle genannten ähnlichen (z. B. homologen) Stoffes ausgeht.

Tabelle 2. Atom- und Gruppenwerte zur Berechnung von $\bar{\vartheta}$.

A	0,574	Grundwert
H	0,000	(Festsetzung)
$-\text{CH}_2, -\text{CH}_2-$	0,016	Anstieg in homologen Reihen
$-\text{CH} <$	0,013	Verzweigungspunkt
$-\text{CH} =$	0,0145	in Doppelbindung
$>C<, >C=, =C=$	0,003	vielfach an C oder Halogen gebunden
Ringatom	-0,005	Verzweigung am Ring ist nicht zu berücksichtigen!
$-\text{F}$	0,015	Halogenatome sind hinsichtlich des Verzweigungsgrades als C-Atome anzusehen!
$-\text{Cl}$	0,013	
$-\text{Br}$	0,010	
$-\text{O}$	0,020	Äther
$-\text{OH}$	(0,070)	niedere Alkohole
$-\text{OH}$	0,029	Phenole
$-\text{CHO}, -\text{CO}-$	0,046	Aldehyde und Ketone
$-\text{COO}-$	0,039	Ester
$-\text{COOH}$	0,070	Carbonsäuren
$-\text{NH}_2, -\text{NH}-$	0,027	prim. und sek. Amine
$> \text{N}-$	0,012	tertiäre Amine
$-\text{CN}$	(0,053)	Nitrile
$-\text{SH}, -\text{S}-$	0,012	Mercaptane und Sulfide

Das von Thomas angegebene System der Atom- und Gruppenwerte stimmt in manchen Punkten völlig oder nahezu mit dem unsrigen überein (z. B. entspricht unser Grundwert $A = 0,574$ offenbar dem $\bar{\vartheta}$ -Wert des Wasserstoffs, wofür sich nach Thomas: $2 \text{ H} = 2 \cdot 0,286 = 0,572$

berechnet), während in anderer Hinsicht (z. B. in der Berücksichtigung des Verzweigungsgrades der C-Atome) grundsätzliche Unterschiede vorliegen. Wir glauben jedoch in Tabelle 1 gezeigt zu haben, daß unser Verfahren alles leistet, was bei der Streuung der Meßwerte überhaupt erwartet werden kann, weshalb ein eingehender Vergleich (der zudem durch die eingangs erwähnte Unklarheit bei den von *Thomas* angegebenen Atomwerten erschwert wird) unterbleiben kann. Bemerkenswert ist vielleicht, daß *Thomas* auch die Atom-(Gruppen-) Werte von Si, Sn, P, As, B, J und NO₂ angibt, die aus anorganischen Verbindungen oder (für die Nitrogruppe) auf Grund von aus anderen Eigenschaften abgeschätzten kritischen Temperaturen ermittelt wurden. Wenn man die Ansprüche an die Zuverlässigkeit der Resultate wesentlich verringert, kann man das Verfahren sicher auch in diesen Fällen anwenden. *Thomas* betont ferner mit Recht die Willkür in der Festlegung des Siededruckes (1 atm) und führt die Bestimmung der Inkremente auch für das Verhältnis T_{10}/T_k aus, worin T_{10} die Temperatur des bei 10 mm Hg siedenden Stoffes bezeichnet. Damit wird es möglich, für beliebige Stoffe den Verlauf der Dampfdruckkurve annähernd vorauszusagen.

Abschließend sei noch auf ein ganz ähnliches, vom Verfasser³⁾ entwickeltes Verfahren zur Berechnung des kritischen Druckes p_k hingewiesen, bei dem von der (ebenfalls rein empirisch begründeten) Tatsache der Additivität der Größe $\sqrt{M/p_k}$ (M Molekulargewicht) Gebrauch gemacht wird. Diese beiden einander ergänzenden Verfahren, bei denen nur Größen gebraucht werden, die praktisch immer bekannt sind, haben gegenüber den meisten anderen Regeln den großen Vorzug, schmiegsam und entwicklungs-fähig zu sein, indem nicht nur die Zahlenwerte des oben angegebenen Inkrementensystems den besten jeweils vorliegenden Meßergebnissen angepaßt werden können, sondern sich dieses System selbst grundsätzlich in jeder Weise erweitern und verfeinern läßt, bis es dem empirischen Material völlig gerecht wird. Auf jeden Fall können diese beiden neuen Verfahren eine wertvolle Kontrolle andersartiger Abschätzungen (z. B. nach *Meissner* und *Redding*¹⁾) bilden. Eingeg. 27. Dez. 1951 [B 307]

¹⁾ H. P. Meissner u. E. M. Redding, Ind. Engng. Chem. 34, 521 [1942].

²⁾ L. H. Thomas, J. Chem. Soc. [1949] 3411.

³⁾ L. Riedel, Z. Elektrochem. u. angew. physikal. Chem. 53, 222 [1949].

Neuartiger Verschluß eines Hochdruckbehälters und seine Berechnung*)

Von Privatdozent Dr.-Ing. G. SONNTAG, Technische Hochschule München

Es wird ein lösbarer Hochdruckverschluß beschrieben, bei dem die Abdichtung durch einen Kupferring bewirkt wird. Sodann wird der Kraftfluß durch den Kupferring ermittelt sowie die durch die Abdichtung bewirkte Biegespannung im Behälter.

Bei Hochdruckbehältern besteht die Schwierigkeit darin, einen leicht lösbaren Verschluß zu schaffen, der außerdem gut dicht hält. Die Erfüllung dieser Aufgabe wird um so schwieriger, je größer die lichte Weite des Verschlusses ist, im vorliegenden Fall ist sie ungefähr 500 mm Dmr. Bei einem Innendruck von 200 atü lasten auf dem Verschlußdeckel etwa 400 t. Je flacher der Verschlußdeckel ist, um so mehr wird er sich unter dieser Last verformen, womit eine Neigung des Randes und, je nach Konstruktion, eine elastische Einspannung am Rand verbunden ist. Sowohl Neigung als auch Einspannung werden sich im allgemeinen auf eine Dichtung und auf ein Gewinde ungünstig auswirken. Ein Gewinde soll möglichst nur Längskräfte, aber keine Biegung übertragen, und die Dichtung soll gegen Winkeländerungen des Dichtungsrandes unempfindlich sein. Beiden Forderungen wird die Konstruktion nach Bild 1 gerecht, wobei nur das Wesentliche gezeigt wird¹⁾.

Soweit der Innendruck p auf der Behälterwand lastet, wird er in bekannter Weise durch Tangentialkräfte aufgenommen. Die auf den ebenen Verschlußdeckel b drückende Kraft wird an seinem kegelförmig abgeschrägten Rand von einem Kupferring c aufgenommen, der gleichzeitig zur Dichtung dient. Der Kupferring stützt sich seinerseits annähernd radial an der Behälterwand a und in Längsrichtung an einem eingeschraubten Ring e ab. Durch die Keilwirkung des kegelförmigen Deckelrandes wird der Kupferring über seine Fließgrenze hinaus beansprucht, so daß eine sichere Dichtung zwischen Deckel und Behälterwand gewährleistet ist. Der damit verbundene hohe radiale Druck des Kupferrings auf die Behälterwand wird von einem außen aufgesetzten Verstärkungsring f abgefangen. Einer geringen Verformung des Deckelrandes kann der Kupferring leicht plastisch folgen. Die Längskraft wird

¹⁾ Es handelt sich um eine von Prof. L. Föppel und dem Verfasser durchgeführte Berechnung eines Behälters der Fa. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen AG. (Konstrukteur: Obering. Dipl.-Ing. Ehms).

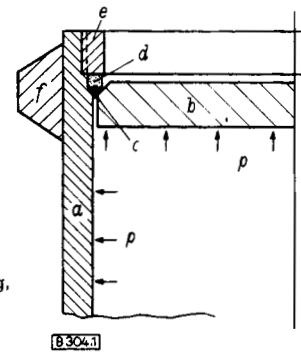


Bild 1. Behälterverschluß
a Behälter, b Deckel, c Kupferring,
d Zwischenring, e Verschraubungsring,
f Verstärkungsring,
p Innendruck

in den eingeschraubten Ring in bestmöglicher Weise dicht am Gewinde eingeleitet. Wir wollen hier die Berechnung auf das Neuartige und Wesentliche beschränken. Von besonderem Interesse ist der Kraftfluß durch den Kupferring und der prinzipielle Gang der Berechnung der Biegebeanspruchung im Behälter.

Kraftübertragung des Kupferrings

Der Querschnitt des Kupferrings ist so gering, daß die Ringkräfte vernachlässigt werden können. Es genügt dann diesen Querschnitt als ebenes Problem nach Bild 2 zu untersuchen. Wenn wir zunächst von Reibungskräften zwischen dem Kupferring und seinen Berührungsflächen zu den stählernen Teilen des Behälters absehen, dann ist die Aufgabe besonders einfach. Alle Kräfte stehen senkrecht auf den Begrenzungen des dreieckigen Ringquerschnittes und das Kräftegleichgewicht ist statisch bestimmt. Der auf den Deckel wirkende Druck p übt auf den Ring in axialer Richtung eine Kraft P_0 aus

$$P_0 = p \frac{D^2 \pi}{4} \cdot \frac{1}{D \pi} = p \frac{D}{4} \quad [\text{kg/cm}] \quad (1)$$

Wegen des relativ kleinen Querschnittes des Ringes kann