

Das Gleichspannungspotential U_g der beiden Steuergitter der Stromtore wird durch die Röhren EDD 11 und EZ 11 am Kondensator C 5 erzeugt. Haben beide Röhren den gleichen inneren Widerstand, so ist das Potential an C 5 null. Mit dem Ausgangsspannungsteiler R 1 - R 7 kann nun über die Verstärkung durch die Röhre EF 11 das Steuergitter der Triode EDD 11 beeinflusst werden, was sich durch Heben oder Senken des Potentials an C 5 und damit an den Gittern der Stromtore auswirkt. Ändert sich andererseits die Ausgangsspannung, so wirkt sich das, verstärkt durch EF 11, ebenfalls auf das Gitter von EDD 11 aus und die automatische Nachregulierung des Zündwinkels folgt zwangsläufig.

Als sehr zweckmäßig erwies sich die Regelung der Schirmgitterspannung von EF 11. Trotz vorgewählter Spannung am Eingangsspannungsteiler (Stufenschalter S 2 und Drehknopf zur Feineinstellung) kann die Spannung langsam auf den vorgewählten Wert gesteigert werden. Sollte z. B. ein Kurzschluß vorliegen, so würde sich dies sofort durch einen übermäßigen Ausschlag am Milliampereometer bemerkbar machen, bevor ernste Schäden eingetreten sind. Ferner muß beachtet werden, daß das Siebfilter mit der Drossel Dr 1 beginnt. Der übliche Ladekondensator der Schaltungen mit Hochvakuumröhren entfällt. Die Drossel ist wegen des sehr kleinen Innenwiderstandes der Stromtore erforderlich, da andernfalls die Röhren durch einen zu großen Ladestromstoß beschädigt werden könnten.

Die in Anoden-Basis-Schaltung arbeitende Verstärker-röhre EF 11 wird aus einem stabilisierten Netzteil (STV

280/40) gespeist. Durch Serienschaltung des Quecksilber-Relais mit einem Widerstand (20 k) spricht dieses beim Anlegen der Netzwechselspannung noch nicht an. Dies tritt erst durch Kontaktgabe der Verzögerungsröhre TS 220/110 nach ungefähr 120 s ein. Die notwendige Schaltverzögerung bis zum Anlegen der Anodenspannung an die beiden Stromtore wird dadurch automatisch erzwungen. Rückzündung und sofortige Zerstörung sind damit verhindert. Zur kurzzeitigen Unterbrechung dient ein Kippeschalter S_3 im Primärkreis des Hochspannungstransformators Tr 1. Der gesamte Betriebszustand wird durch Kontrollglühlampen Gl laufend angezeigt.

Die Spannungsschwankungen beim normalen Betrieb sind minimal, sie liegen weit unter 1%. Selbst bei Belastungsänderungen von Null bis Vollast, Werte, die in der Praxis der Trennung von Substanzgemischen im elektrischen Feld nicht vorkommen, bleiben die Spannungsänderungen unter 1,5%.

Herrn Prof. O. Th. Schmidt danken wir für die freundliche Förderung der Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine finanzielle Unterstützung.

Eingeg. am 4. Nov. 1953 [B 500]

¹⁾ Siehe W. Grassmann, DBP. 805 399 vom 24. Mai 1949; W. Grassmann u. K. Hannig, Naturwiss. 37, 397 [1950] und Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 292, 32 [1953]; W. Grassmann, Naturwiss. 38, 200 [1951].

²⁾ Der Nachbau ist nicht kritisch, jedoch sei ausdrücklich vor den Gefahren der Hochspannung gewarnt.

Eine neue universelle Dampfdruckformel Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil I*)

Von Doz. Dr. L. RIEDEL

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrischhaltung
Karlsruhe

Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände sollten die reduzierten Dampfdruckkurven verschiedener nicht assoziierter Stoffe zusammenfallen. Tatsächlich bilden sie jedoch in guter Näherung eine einparametrische Kurvenschar. Durch Einführung eines stoffspezifischen „kritischen Parameters“ gelingt es, eine die Meßwerte befriedigend darstellende Gleichung dieser Kurvenschar zu entwickeln, mit deren Hilfe man die ganze Dampfdruckkurve einer Substanz berechnen kann, wenn der kritische Punkt und der normale Siedepunkt bekannt sind. Kennt man aus Messungen den Dampfdruck bei zwei beliebigen Temperaturen, so läßt sich auch der kritische Druck mit einiger Zuverlässigkeit abschätzen. Zur Erleichterung der Anwendung werden die in der Gleichung auftretenden Temperaturfunktionen tabellarisch wiedergegeben. An verschiedenen Beispielen wird die Brauchbarkeit der neuen Dampfdruckformel gezeigt.

Bedeutung und Grenzen des Theorems

Unter dem Theorem der übereinstimmenden Zustände versteht man bekanntlich die Behauptung, daß sich die reduzierte thermische Zustandsgleichung, d. h. der Zusammenhang zwischen den auf die kritischen Daten bezogenen Zustandsgrößen $\varphi = v/v_k$ (Volumen), $\vartheta = T/T_k$ (Temperatur) und $\pi = p/p_k$ (Druck) durch eine universelle (für beliebige Stoffe übereinstimmende) Funktion $F(\varphi, \vartheta, \pi) = 0$ darstellen läßt. Wenn diese nach van der Waals sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand einheitlich umfassende Funktion durch Ausmessung einer geeigneten Bezugssubstanz einmal festgelegt ist, lassen sich damit sämtliche nur von der Zustandsgleichung abhängigen Eigenschaften eines beliebigen Stoffes berechnen, wenn man dessen kritische Daten

*) Über diese Arbeiten wurde erstmalig auf der „Wissenschaftlichen Arbeitstagung für Kältetechnik“ an der E.T.H. Zürich am 16. April 1952 berichtet; vgl. diese Ztschr. 24, 414 [1952].

kennt. Das Theorem verspricht also, die mühsame und kostspielige experimentelle Bestimmung der Flüssigkeits- und Gasdichte, des Dampfdrucks, der Verdampfungswärme und anderer ähnlicher Eigenschaften für die zahllosen chemischen Verbindungen überflüssig zu machen. Es ist daher verständlich, daß man anfangs mit großem Eifer an die Nachprüfung und Ausarbeitung dieser umfassenden, theoretisch interessanten und praktisch bedeutsamen Behauptung ging. Dabei stellte sich allerdings bald heraus, daß das Theorem in dieser einfachen Form den Erfahrungstatsachen nicht gerecht wird, und zwar auch, wenn man assoziierende Substanzen, wie z. B. die Hydroxyl-Verbindungen, von vornherein außer Betracht läßt. Besonders große Abweichungen zeigen sich beim Vergleich der reduzierten Dampfdrucke verschiedener Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen. So beträgt z. B. der reduzierte Dampfdruck bei $\vartheta = 0,5$ für Athan etwa 0,00253, für n-Octan dagegen nur 0,00033, ob-

wohl beide Verbindungen ihrer chemischen Struktur nach eng zusammengehören und durchaus als normal anzusehen sind. Andererseits findet man auch wieder Substanzen, die im Sinn des Theorems sehr gut übereinstimmen, wie z. B. die Edelgase Argon, Krypton und Xenon.

Von verschiedenen Seiten wurde vorgeschlagen, die Substanzen zu einzelnen Gruppen zusammenzufassen, wobei das Theorem nur innerhalb derselben Gruppe gelten, die reduzierte Zustandsfunktion aber von Gruppe zu Gruppe variieren sollte. In einigen besonders einfachen Fällen, wie z. B. bei den erwähnten schweren Edelgasen, wird man damit zweifellos der Erfahrung gerecht; jedoch schon für die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe läßt sich eine solche Gruppeneinteilung nicht durchführen, ohne den Tatsachen Zwang anzutun. Die reduzierten Größen, die nach dem Theorem übereinstimmen sollten (z. B. der Dampfdruck für $\vartheta = 0,5$), ändern sich hier ganz gleichmäßig mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel, und eine Bevorzugung bestimmter Werte im Sinne einer Gruppeneinteilung erscheint unmöglich — es sei denn, man entschließt sich, die Gruppennummer stetig veränderlich zu machen, so daß sie für jede Substanz genau angepaßt werden kann. Dann würde in der reduzierten Zustandsgleichung noch eine spezielle, für jeden Stoff charakteristische Konstante auftreten, und das Theorem würde für zwei Verbindungen nur so genau gelten, wie diese Konstanten miteinander übereinstimmen.

Dieser Gedanke wurde schon sehr früh von verschiedenen Seiten angedeutet, aber wohl erstmalig von W. Nernst völlig klar formuliert. In der 5. Auflage seiner „Theoretischen Chemie“ von 1907 finden sich (S. 243) in bezug auf das Theorem der übereinstimmenden Zustände folgende Sätze:

„Die Erfolge der Theorie sind so unleugbar, das Gebiet der Erscheinungen, das sie zu beherrschen beansprucht, so ausgedehnt, daß es eine im höchsten Grade dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten hin eine Umgestaltung oder Erweiterung der Theorie unerlässlich ist“ und (S. 244): „Vielleicht wird es möglich sein, das Verhalten einer Substanz durch Einführung einer einzigen spezifischen Konstante (außer den kritischen Daten) zu charakterisieren; wenigstens dürfte dies diejenige Möglichkeit sein, die zunächst zu prüfen wäre, nachdem das Theorem der übereinstimmenden Zustände (Bestimmbarkeit des Verhaltens einer Substanz lediglich durch die kritischen Daten) gefallen zu sein scheint“.

Überraschenderweise fehlt dieser wichtige programmatische Hinweis in späteren Auflagen des Nernstschen Lehrbuches, in denen das Theorem wesentlich ungünstiger beurteilt wird. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß nur wenige Versuche unternommen wurden, das Theorem auf dem von Nernst gewiesenen Wege durch Einführung einer „spezifischen Konstanten“ zu erweitern, die jedoch zu keinen praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt haben und heute in Vergessenheit geraten sind^{1, 2)}. Am weitesten in dieser Richtung dürfte J. J. van Laar³⁾ gekommen sein, dessen Ergebnisse denen des Verfassers vielfach sehr ähnlich sind. Auch in diesem Falle darf wohl gesagt werden, daß sich die van Laarschen Gedankengänge praktisch nicht durchgesetzt haben, z. T. sicher, weil sie zu kompliziert und unübersichtlich sind, z. T. vielleicht auch, weil dabei von einigen Annahmen Gebrauch gemacht wird, deren Berechtigung durch die Erfahrung nicht genügend gesichert sein dürfte [vgl. hierzu die kritischen Bemerkungen von K. Jellinek⁴⁾].

Der Verfasser ist eigentlich zufällig und ohne Kenntnis des genannten Schrifttums auf dieses Problem gestoßen und dabei zu Ergebnissen gekommen, die nachträglich als eine Lösung der von Nernst gestellten Aufgabe aufgefaßt werden können. Es ist tatsächlich möglich, das Theorem der übereinstimmenden Zustände durch Einführung eines stoffspezifischen Parameters so zu verallgemeinern, daß es den Meßergebnissen mit befriedigender

Genauigkeit gerecht wird und daher als ein praktisch sehr wertvolles und außerordentlich vielseitig verwertbares Hilfsmittel zur Abschätzung von unbekanntem thermischen Daten beliebiger nicht assoziierter Substanzen angesehen werden kann.

Die Schar der α -Kurven

Den Ausgangspunkt unserer Überlegungen bildete die in Bild 1 dargestellte Kurvenschar, die man erhält, wenn man die dimensionslose Größe

$$\alpha = \frac{d \lg p}{d \lg T} = \frac{d \lg \pi}{d \lg \vartheta}$$

aus genauen Dampfdruckmessungen für verschiedene Stoffe berechnet und in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur aufträgt. Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände in der ursprünglichen Form müßten alle diese Kurven zusammenfallen, was, wie Bild 1 zeigt, auch nicht annähernd zutrifft. Andererseits sind die Kurven auch nicht unabhängig voneinander, sondern bilden offenbar eine einheitliche, mathematisch gesprochen, einparametrische Kurvenschar. Das bedeutet, daß, wenn man das Bild oder die entsprechende Gleichung dieser Kurvenschar einmal besitzt, die Kurve einer bestimmten Substanz durch eine einzige, für diese Substanz charakteristische Zahl, den Parameter, in ihrem ganzen Verlauf festgelegt ist. Als Parameter könnte man den Wert von α für eine bestimmte reduzierte Temperatur, z. B. für $\vartheta = 0,6$, festsetzen. Weniger willkürlich erscheint jedoch die Wahl der Größe α_k bei der kritischen Temperatur $\vartheta = 1$. Dagegen wäre zunächst einzuwenden, daß man zur Bestimmung von α_k sehr genaue Dampfdruckmessungen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes braucht, die nur in seltenen Fällen vorliegen. Hier kommt uns jedoch eine Eigenschaft der α -Kurven zur Hilfe, die erstmalig von L. Ebert⁵⁾ ausgesprochen und etwas später unabhängig auch von R. Plank und L. Riedel⁶⁾ gefunden und ausführlich diskutiert wurde. Wie Bild 1 erkennen läßt, besitzen die Kurven bei der kritischen Temperatur eine horizontale Tangente, so daß sich α_k auch genügend genau

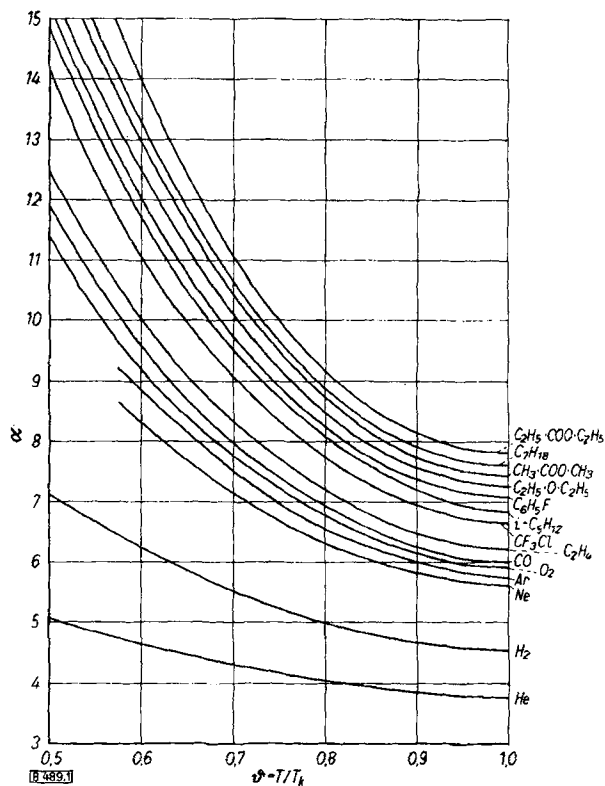


Bild 1. $\alpha = \frac{T}{P} \frac{dp}{dT}$ für verschiedene Substanzen in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur

bestimmen läßt, wenn die Dampfdruckmessungen nicht ganz bis zum kritischen Punkt reichen. Da diese Größe α_k als exaktes Maß für die Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände in den folgenden Ausführungen eine große Rolle spielt, erscheint es zweckmäßig, ihr einen besonderen Namen zu geben. Der Verfasser möchte hierfür den Ausdruck „kritischer Parameter“ vorschlagen, der darauf hinweist, daß es sich dabei um eine dimensionslose kritische Größe handelt, die als Parameter für derartige Kurvenscharen angesehen werden soll.

Die in Bild 1 zum Ausdruck kommende Gesetzmäßigkeit läßt sich so formulieren, daß α als eine Funktion der beiden unabhängigen Veränderlichen ϑ und α_k anzusehen ist. Um für diesen Zusammenhang einen analytischen Ausdruck zu finden, müssen wir einerseits wissen, wie α für eine bestimmte Substanz, d. h. bei konstantem α_k , von ϑ abhängt und andererseits auch, wie α bei festgehaltener Temperatur von α_k abhängt. Um zunächst über die letzte Frage Aufschluß zu erhalten, wurden die α -Werte für einige reduzierte Temperaturen aus Bild 1 entnommen und über den jeweils zu den gleichen Kurven gehörigen kritischen Parametern α_k aufgetragen. Dabei ergibt sich eine überraschend einfache Gesetzmäßigkeit, Bild 2. Die zu gleichem ϑ gehörigen Punkte für die verschiedenen Substanzen liegen recht genau auf geraden Linien, die sich in einem Punkte schneiden, dessen Koordinaten wir zu $\alpha = \alpha_k = 3,75$ annehmen wollen. Das Verhältnis $(\alpha - 3,75)/(\alpha_k - 3,75)$ stimmt also bei gleichem ϑ für alle Stoffe überein und hängt somit nur noch von ϑ , aber nicht mehr von α_k ab. Diese einfache Beziehung gilt auch für tief siedende Gase bis hinab zum Neon. Sie versagt allerdings eindeutig, wie Bild 2 erkennen läßt, für Wasserstoff und Helium, die somit weiterhin aus unserer Betrachtung auszuschließen sind. Diese Ausnahmen sind jedoch praktisch ohne Bedeutung und theoretisch nicht überraschend (Quanteneffekte); sie lassen erkennen, daß dem Schnittpunkt der Geraden ($\alpha = 3,75$ für alle ϑ) nur geometrische, aber keine physikalische Bedeutung zukommt.

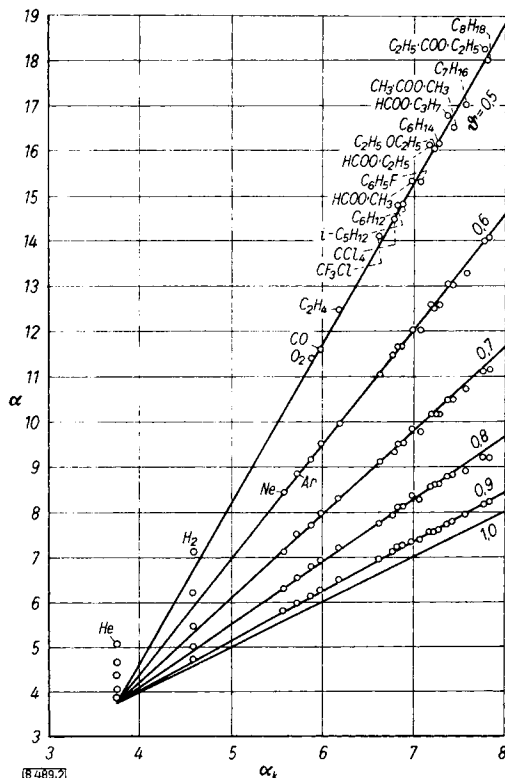


Bild 2. α bei runden reduzierten Temperaturen in Abhängigkeit vom kritischen Parameter α_k

Aufstellung der neuen Dampfdruckformel

Zur formelmäßigen Darstellung der Temperaturabhängigkeit von α bei konstantem α_k gehen wir zweckmäßig von folgender Dampfdruckgleichung aus, die sich nach *Plank* und *Riedel*⁶⁾ zur Wiedergabe von Dampfdruckkurven über den ganzen Temperaturbereich bis zum kritischen Punkt sehr gut bewährt hat:

$$\ln \pi = A - \frac{B}{\vartheta} + C \ln \vartheta + D \vartheta^6.$$

Ein besonderer Vorzug dieser Gleichung ist darin zu sehen, daß sie wegen des hohen Exponenten im letzten Glied für niedrige Temperaturen besonders genau in die bewährte und theoretisch begründete Formel von *Dupré-Rankine* übergeht. Zur Bestimmung der vier Koeffizienten ist zunächst zu beachten, daß am kritischen Punkt $\vartheta = \pi = 1$ und damit $A - B + D = 0$ ist.

Durch Differentiation erhält man:

$$\alpha = \vartheta \frac{d \ln \pi}{d \vartheta} = \frac{B}{\vartheta} + C + 6 D \vartheta^6$$

und daraus für $\vartheta = 1$ weiter: $\alpha_k = B + C + 6 D$. Die nochmalige Differentiation liefert:

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = 36 D \vartheta^5 - \frac{B}{\vartheta^2}.$$

Da die α -Kurven am kritischen Punkt eine horizontale Tangente besitzen, wird $da/d\vartheta = 0$ für $\vartheta = 1$, d. h. $B = 36 D$. Zusammen mit den bereits gefundenen Beziehungen ergibt sich: $A = 35 D$ und $C = \alpha_k - 42 D$. Setzt man diese Werte in die Gleichungen für $\ln \pi$ bzw. α ein, so erhält man schließlich:

$$\ln \pi = \alpha_k \ln \vartheta - D \varphi(\vartheta) \quad (1)$$

und

$$\alpha = \alpha_k + D \psi(\vartheta) \quad (2).$$

Darin sind die Temperaturfunktionen $\varphi(\vartheta)$ und $\psi(\vartheta)$ folgendermaßen definiert:

$$\varphi(\vartheta) = \frac{36}{\vartheta} + 42 \ln \vartheta - 35 - \vartheta^6 \quad (3),$$

$$\psi(\vartheta) = \frac{36}{\vartheta} - 42 + 6 \vartheta^6 \quad (4).$$

Ferner soll entsprechend Bild 2 das mit Gl. (2) zu berechnende Verhältnis

$$\frac{\alpha - 3,75}{\alpha_k - 3,75} = 1 + \frac{D \psi(\vartheta)}{\alpha_k - 3,75}$$

nur von der Temperatur, aber nicht von α_k abhängen, woraus folgt, daß der Koeffizient D mit einem universellen Zahlenfaktor d der Größe $(\alpha_k - 3,75)$ proportional sein muß:

$$D = d(\alpha_k - 3,75).$$

Zur Vereinfachung der numerischen Anwendung der Dampfdruckgleichung (1) führen wir schließlich noch Zehnerlogarithmen ein und schreiben auf der linken Seite $\lg(1/\pi)$, was stets positiv ist. Hierdurch tritt an die Stelle von d der Faktor $d/2,3026$, dessen Größe empirisch durch Auswertung einer Anzahl besonders zuverlässiger Dampfdruckmessungen an Substanzen mit weit auseinanderliegenden kritischen Parametern zu 0,0364 bestimmt wurde. Da α_k für die meisten Substanzen zwischen 6 und 8 liegt (vgl. Bild 1), wobei der Wert 7 als brauchbare Näherung für normalsiedende Stoffe angesehen werden kann, erweist es sich ferner als zweckmäßig, die Größe $(\alpha_k - 7)$ statt α_k einzuführen, womit sich schließlich folgende Beziehungen ergeben, die an die Stelle von Gl. (1) treten:

$$\lg \frac{1}{\pi} = \Phi(\vartheta) + (\alpha_k - 7) \Psi(\vartheta) \quad (5),$$

$$\Phi(\vartheta) = 3,25 \cdot 0,0364 \varphi(\vartheta) - 7 \lg \vartheta \quad (6),$$

$$\Psi(\vartheta) = 0,0364 \varphi(\vartheta) - \lg \vartheta \quad (7).$$

Dabei ist $\varphi(\vartheta)$ wieder aus Gl. (3) zu entnehmen.

Mit diesen Gleichungen haben wir eine neue universelle Dampfdruckformel gewonnen, die im Sinne unseres

erweiterten Theorems bei veränderlichem α_k eine Kurvenschar liefert. Da der Wert 7 als Durchschnittswert für α_k anzusehen ist, stellt die Funktion $\Phi(\vartheta)$ allein bereits eine erste Näherung für die reduzierte Dampfdruckkurve im Sinne des ursprünglichen Theorems dar, zu der dann allerdings noch das zweite Glied in Gl. (5) eine je nach der Größe des kritischen Parameters vielfach erhebliche, positive oder negative Korrektur liefert.

Tabellierung der Temperaturfunktionen

Die durch die Gl. (6), (7) und (3) definierten Temperaturfunktionen sind so kompliziert, daß eine numerische Berechnung bei praktischen Anwendungen im Einzelfall kaum in Frage kommt. Nun liegt es sehr nahe, die ganze Schar der reduzierten Dampfdruckkurven graphisch darzustellen und ein solches Diagramm für praktische Berechnungen zu benutzen. Um die in den Gleichungen stekende Genauigkeit von vielfach bis zu 1% des Druckes in dem

ganzen etwa vier Zehnerpotenzen umfassenden Druckbereich voll auszunutzen, müßte ein solches Diagramm jedoch einen so großen Maßstab haben, daß eine Wiedergabe an dieser Stelle nicht möglich ist. Wir ziehen es daher vor, die in Gl. (5) auftretenden Temperaturfunktionen $\Phi(\vartheta)$ und $\Psi(\vartheta)$ in Tab. 1 und 2 so ausführlich darzustellen, daß sich die volle Genauigkeit durch lineare Interpolation zwischen den angeführten Werten leicht erreichen läßt. Die im folgenden Abschnitt zusammengestellten Beispiele werden erkennen lassen, daß die praktische Anwendung der Formeln unter Benutzung der beiden Tabellen kaum ungewisser sein dürfte als die Verwendung eines unhandlichen Diagramms.

Bestimmung des kritischen Parameters und Berechnung von Dampfdruckkurven

Nach der ursprünglichen Definition läßt sich α_k durch Differentiation der Dampfdruckkurve in der Nähe des

Tabelle 1. $\Phi(\vartheta) = 0,11830 \varphi(\vartheta) - 7 \lg \vartheta$ nach Gl. (6) und (3)

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,35	6,003	5,974	5,944	5,916	5,887	5,859	5,830	5,802	5,774	5,747	5,719
0,36	5,719	5,692	5,664	5,637	5,610	5,583	5,557	5,530	5,504	5,478	5,452
0,37	5,452	5,426	5,400	5,375	5,350	5,324	5,299	5,274	5,250	5,225	5,200
0,38	5,200	5,176	5,152	5,128	5,104	5,080	5,056	5,033	5,010	4,986	4,963
0,39	4,963	4,940	4,917	4,895	4,872	4,849	4,827	4,805	4,783	4,761	4,739
0,40	4,739	4,717	4,696	4,674	4,653	4,632	4,610	4,589	4,568	4,548	4,527
0,41	4,527	4,506	4,486	4,465	4,445	4,425	4,405	4,385	4,365	4,345	4,326
0,42	4,326	4,306	4,287	4,268	4,248	4,229	4,210	4,191	4,173	4,154	4,135
0,43	4,135	4,117	4,098	4,080	4,062	4,044	4,026	4,008	3,990	3,972	3,955
0,44	3,955	3,937	3,919	3,902	3,885	3,868	3,850	3,833	3,816	3,799	3,783
0,45	3,783	3,766	3,749	3,733	3,716	3,700	3,683	3,667	3,651	3,635	3,619
0,46	3,619	3,603	3,587	3,572	3,556	3,540	3,525	3,509	3,494	3,479	3,463
0,47	3,463	3,448	3,433	3,418	3,403	3,388	3,374	3,359	3,344	3,330	3,315
0,48	3,315	3,301	3,286	3,272	3,258	3,243	3,229	3,215	3,201	3,187	3,174
0,49	3,174	3,160	3,146	3,132	3,119	3,105	3,092	3,078	3,065	3,052	3,039
0,50	3,039	3,025	3,012	2,999	2,986	2,973	2,960	2,948	2,935	2,922	2,909
0,51	2,909	2,897	2,884	2,872	2,860	2,847	2,835	2,823	2,810	2,798	2,786
0,52	2,786	2,774	2,762	2,750	2,738	2,726	2,715	2,703	2,691	2,680	2,668
0,53	2,668	2,656	2,645	2,634	2,622	2,611	2,600	2,588	2,577	2,566	2,555
0,54	2,555	2,544	2,533	2,522	2,511	2,500	2,489	2,479	2,468	2,457	2,447
0,55	2,447	2,436	2,425	2,415	2,404	2,394	2,384	2,373	2,363	2,353	2,343
0,56	2,343	2,333	2,322	2,312	2,302	2,292	2,282	2,273	2,263	2,253	2,243
0,57	2,243	2,233	2,224	2,214	2,204	2,195	2,185	2,176	2,166	2,157	2,147
0,58	2,147	2,138	2,129	2,119	2,110	2,101	2,092	2,082	2,073	2,064	2,055
0,59	2,055	2,046	2,037	2,028	2,019	2,011	2,002	1,993	1,984	1,976	1,967
0,60	1,967	1,958	1,950	1,941	1,932	1,924	1,915	1,907	1,899	1,890	1,882
0,61	1,882	1,874	1,865	1,857	1,849	1,841	1,832	1,824	1,816	1,808	1,800
0,62	1,800	1,792	1,784	1,776	1,768	1,760	1,752	1,744	1,737	1,729	1,721
0,63	1,721	1,713	1,706	1,698	1,690	1,683	1,675	1,668	1,660	1,653	1,645
0,64	1,645	1,638	1,630	1,623	1,615	1,608	1,601	1,594	1,586	1,579	1,572
0,65	1,572	1,565	1,558	1,550	1,543	1,536	1,529	1,522	1,515	1,508	1,501
0,66	1,501	1,494	1,487	1,480	1,474	1,467	1,460	1,453	1,446	1,440	1,433
0,67	1,433	1,426	1,420	1,413	1,406	1,400	1,393	1,387	1,380	1,374	1,367
0,68	1,367	1,361	1,354	1,348	1,341	1,335	1,328	1,322	1,316	1,310	1,303
0,69	1,303	1,297	1,291	1,285	1,278	1,272	1,266	1,260	1,254	1,248	1,242
0,70	1,242	1,236	1,230	1,224	1,218	1,212	1,206	1,200	1,194	1,188	1,182
0,71	1,182	1,176	1,170	1,165	1,159	1,153	1,147	1,142	1,136	1,130	1,125
0,72	1,125	1,119	1,113	1,108	1,102	1,096	1,091	1,085	1,080	1,074	1,069
0,73	1,069	1,063	1,058	1,052	1,047	1,041	1,036	1,031	1,025	1,020	1,015
0,74	1,015	1,009	1,004	0,999	0,993	0,988	0,983	0,978	0,973	0,967	0,962
0,75	0,962	0,957	0,952	0,947	0,942	0,936	0,931	0,926	0,921	0,916	0,911
0,76	0,911	0,906	0,901	0,896	0,891	0,886	0,881	0,876	0,872	0,867	0,862
0,77	0,862	0,857	0,852	0,847	0,842	0,838	0,833	0,828	0,823	0,818	0,814
0,78	0,814	0,809	0,804	0,800	0,795	0,790	0,786	0,781	0,776	0,772	0,767
0,79	0,767	0,762	0,758	0,753	0,749	0,744	0,740	0,735	0,731	0,726	0,722
0,80	0,722	0,717	0,713	0,708	0,704	0,699	0,695	0,691	0,686	0,682	0,677
0,81	0,677	0,673	0,669	0,664	0,660	0,656	0,652	0,647	0,643	0,639	0,635
0,82	0,635	0,630	0,626	0,622	0,618	0,613	0,609	0,605	0,601	0,597	0,593
0,83	0,593	0,588	0,584	0,580	0,576	0,572	0,568	0,564	0,560	0,556	0,552
0,84	0,552	0,548	0,544	0,540	0,536	0,532	0,528	0,524	0,520	0,516	0,512
0,85	0,512	0,508	0,504	0,500	0,496	0,492	0,488	0,484	0,481	0,477	0,473
0,86	0,473	0,469	0,465	0,461	0,457	0,454	0,450	0,446	0,442	0,438	0,435
0,87	0,435	0,431	0,427	0,423	0,420	0,416	0,412	0,409	0,405	0,401	0,398
0,88	0,398	0,394	0,390	0,387	0,383	0,379	0,376	0,372	0,368	0,365	0,361
0,89	0,361	0,358	0,354	0,350	0,347	0,343	0,340	0,336	0,333	0,329	0,325
0,90	0,325	0,322	0,318	0,315	0,311	0,308	0,304	0,301	0,297	0,294	0,290
0,91	0,290	0,287	0,284	0,280	0,277	0,273	0,270	0,266	0,263	0,259	0,256
0,92	0,256	0,253	0,249	0,246	0,242	0,239	0,236	0,232	0,229	0,226	0,222
0,93	0,222	0,219	0,216	0,212	0,209	0,206	0,202	0,199	0,196	0,193	0,189
0,94	0,189	0,186	0,183	0,179	0,176	0,173	0,170	0,166	0,163	0,160	0,157
0,95	0,157	0,153	0,150	0,147	0,144	0,140	0,137	0,134	0,131	0,128	0,124
0,96	0,124	0,121	0,118	0,115	0,112	0,109	0,105	0,102	0,099	0,096	0,093
0,97	0,093	0,090	0,086	0,083	0,080	0,077	0,074	0,071	0,068	0,065	0,061
0,98	0,061	0,058	0,055	0,052	0,049	0,046	0,043	0,040	0,037	0,034	0,031
0,99	0,031	0,027	0,024	0,021	0,018	0,015	0,012	0,009	0,006	0,003	0,000

kritischen Punktes berechnen, wenn hinreichend genaue Messungen in diesem Temperaturbereich vorliegen, was aber nur selten der Fall ist. Wir können jedoch jetzt von dieser speziellen Bedeutung des kritischen Parameters absehen, denn Gl. (5) soll ja für die ganze Dampfdruckkurve gelten. Wendet man diese Gleichung auf den normalen Siedepunkt T_s (für $p = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$) des betreffenden Stoffes an, der bei bekannten kritischen Daten im allgemeinen auch stets bekannt ist, so erhält man eine Beziehung, aus der sich α_k unmittelbar ergibt. Damit hat man dann auch bereits die ganze Dampfdruckkurve. Es ist auf jeden Fall sogar günstiger, α_k auf diese Weise aus T_s , T_k und p_k zu ermitteln und nicht von der ursprünglichen Definition auszugehen; denn damit paßt man die Dampfdruckformel bei der Temperatur T_s den Meßdaten an. Man wird daher bei Dampfdruckberechnungen über große Temperaturbereiche, besonders unterhalb T_s , besser mit der Erfahrung übereinstimmende Ergebnisse erhalten,

als wenn man α_k aus der Ableitung der Kurve am kritischen Punkt bestimmt, d. h. die Formel bei einer in unmittelbarer Nähe von T_k liegenden Temperatur mit den Messungen in Übereinstimmung bringt. Um in jedem Falle klar definierte Werte zu erhalten, soll daher in Zukunft α_k stets, soweit die erforderlichen Daten vorliegen, mit Gl. (5) aus T_s , T_k und p_k bestimmt werden.

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Meßwerte wurden fast ausschließlich den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel (5. Aufl. 1923—1936) oder der kritischen Zusammenstellung von J. Timmermanns⁷⁾ (1950) entnommen, so daß sich ihre Herkunft mit Hilfe dieser Werke leicht ermitteln läßt. Eine nähere Quellenangabe wird daher im folgenden nur dann gemacht, wenn die Daten aus neuester Zeit stammen und in diesen Werken nicht zu finden sind.

Für n - P e n t a n ist beispielsweise $T_s = 309,24^\circ \text{K}$; $T_k = 470,56^\circ \text{K}$ und $p_k = 33,03 \text{ atm}$. Damit wird $\hat{\sigma}_s = T_s/T_k$

Tabelle 2. $\Psi(\hat{\sigma}) = 0,0364 \varphi(\hat{\sigma}) - \lg \hat{\sigma}$ nach Gl. (8) und (3)

$\hat{\sigma}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,35	1,321	1,313	1,306	1,298	0,291	1,284	1,276	1,269	1,262	1,255	1,248
0,36	1,248	1,241	1,234	1,227	1,220	1,213	1,206	1,199	1,193	1,186	1,179
0,37	1,179	1,173	1,166	1,160	1,153	1,147	1,140	1,134	1,128	1,122	1,115
0,38	1,115	1,109	1,103	1,097	1,091	1,085	1,079	1,073	1,067	1,061	1,055
0,39	1,055	1,050	1,044	1,038	1,032	1,027	1,021	1,016	1,010	1,005	0,999
0,40	0,999	0,994	0,988	0,983	0,978	0,972	0,967	0,962	0,956	0,951	0,946
0,41	0,946	0,941	0,936	0,930	0,926	0,921	0,916	0,911	0,906	0,901	0,896
0,42	0,896	0,892	0,887	0,882	0,877	0,873	0,868	0,863	0,859	0,854	0,850
0,43	0,850	0,845	0,840	0,836	0,832	0,827	0,823	0,818	0,814	0,810	0,805
0,44	0,805	0,801	0,797	0,793	0,788	0,784	0,780	0,776	0,772	0,768	0,764
0,45	0,764	0,760	0,756	0,752	0,748	0,744	0,740	0,736	0,732	0,728	0,724
0,46	0,724	0,721	0,717	0,713	0,709	0,706	0,702	0,698	0,695	0,691	0,687
0,47	0,687	0,684	0,680	0,677	0,673	0,670	0,666	0,663	0,659	0,656	0,652
0,48	0,652	0,649	0,645	0,642	0,639	0,635	0,632	0,629	0,626	0,622	0,619
0,49	0,619	0,616	0,613	0,609	0,606	0,603	0,600	0,597	0,594	0,591	0,588
0,50	0,588	0,585	0,582	0,579	0,576	0,573	0,570	0,567	0,564	0,561	0,558
0,51	0,558	0,555	0,552	0,549	0,546	0,544	0,541	0,538	0,535	0,532	0,530
0,52	0,550	0,527	0,524	0,521	0,519	0,516	0,513	0,511	0,508	0,505	0,503
0,53	0,503	0,500	0,498	0,495	0,492	0,490	0,487	0,485	0,482	0,480	0,477
0,54	0,477	0,475	0,472	0,470	0,468	0,465	0,463	0,460	0,458	0,456	0,453
0,55	0,453	0,451	0,449	0,446	0,444	0,442	0,439	0,437	0,435	0,433	0,430
0,56	0,430	0,428	0,426	0,424	0,422	0,419	0,417	0,415	0,413	0,411	0,409
0,57	0,409	0,406	0,404	0,402	0,400	0,398	0,396	0,394	0,392	0,390	0,388
0,58	0,388	0,386	0,384	0,382	0,380	0,378	0,376	0,374	0,372	0,370	0,368
0,59	0,368	0,366	0,364	0,362	0,360	0,359	0,357	0,355	0,353	0,351	0,349
0,60	0,349	0,347	0,346	0,344	0,342	0,340	0,338	0,337	0,335	0,333	0,331
0,61	0,331	0,330	0,328	0,326	0,324	0,323	0,321	0,319	0,318	0,316	0,314
0,62	0,314	0,313	0,311	0,309	0,308	0,306	0,304	0,303	0,301	0,300	0,298
0,63	0,298	0,296	0,295	0,293	0,292	0,290	0,289	0,287	0,286	0,284	0,283
0,64	0,283	0,281	0,280	0,278	0,277	0,275	0,274	0,272	0,271	0,269	0,268
0,65	0,268	0,266	0,265	0,264	0,262	0,261	0,259	0,257	0,256	0,255	0,254
0,66	0,254	0,252	0,251	0,250	0,248	0,247	0,246	0,244	0,243	0,242	0,240
0,67	0,240	0,239	0,238	0,236	0,235	0,234	0,232	0,231	0,230	0,229	0,227
0,68	0,227	0,226	0,225	0,224	0,222	0,221	0,220	0,219	0,218	0,216	0,215
0,69	0,215	0,214	0,213	0,212	0,210	0,209	0,208	0,207	0,206	0,204	0,203
0,70	0,203	0,202	0,201	0,200	0,199	0,198	0,197	0,195	0,194	0,193	0,192
0,71	0,192	0,191	0,190	0,189	0,188	0,187	0,186	0,185	0,184	0,183	0,181
0,72	0,181	0,180	0,179	0,178	0,177	0,176	0,175	0,174	0,173	0,172	0,171
0,73	0,171	0,170	0,169	0,168	0,167	0,166	0,165	0,164	0,163	0,162	0,161
0,74	0,161	0,160	0,159	0,158	0,158	0,157	0,156	0,155	0,154	0,153	0,152
0,75	0,152	0,151	0,150	0,149	0,148	0,147	0,146	0,146	0,145	0,144	0,143
0,76	0,143	0,142	0,141	0,140	0,139	0,138	0,138	0,137	0,136	0,135	0,134
0,77	0,134	0,133	0,133	0,132	0,131	0,130	0,129	0,128	0,128	0,127	0,126
0,78	0,126	0,125	0,124	0,124	0,123	0,122	0,121	0,120	0,120	0,119	0,118
0,79	0,118	0,117	0,116	0,116	0,115	0,114	0,113	0,113	0,112	0,111	0,110
0,80	0,110	0,110	0,109	0,108	0,107	0,107	0,106	0,105	0,104	0,104	0,103
0,81	0,103	0,102	0,101	0,101	0,100	0,099	0,099	0,098	0,097	0,097	0,096
0,82	0,096	0,095	0,094	0,094	0,093	0,092	0,092	0,091	0,090	0,090	0,089
0,83	0,089	0,088	0,088	0,087	0,086	0,086	0,085	0,084	0,084	0,083	0,082
0,84	0,082	0,082	0,081	0,081	0,080	0,079	0,079	0,078	0,077	0,077	0,076
0,85	0,076	0,075	0,075	0,074	0,074	0,073	0,072	0,072	0,071	0,071	0,070
0,86	0,070	0,069	0,069	0,068	0,068	0,067	0,066	0,066	0,065	0,065	0,064
0,87	0,064	0,063	0,063	0,062	0,062	0,061	0,061	0,060	0,059	0,059	0,058
0,88	0,058	0,058	0,057	0,057	0,056	0,056	0,055	0,054	0,054	0,053	0,053
0,89	0,053	0,052	0,052	0,051	0,051	0,050	0,049	0,049	0,048	0,048	0,047
0,90	0,047	0,047	0,046	0,046	0,045	0,045	0,044	0,044	0,043	0,043	0,042
0,91	0,042	0,042	0,041	0,041	0,040	0,040	0,039	0,039	0,038	0,038	0,037
0,92	0,037	0,037	0,036	0,036	0,035	0,035	0,034	0,034	0,033	0,033	0,032
0,93	0,032	0,032	0,031	0,031	0,030	0,030	0,029	0,029	0,028	0,028	0,027
0,94	0,027	0,027	0,026	0,026	0,025	0,025	0,024	0,024	0,023	0,023	0,022
0,95	0,023	0,022	0,022	0,021	0,021	0,020	0,020	0,019	0,019	0,018	0,018
0,96	0,018	0,017	0,017	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,014	0,014	0,013
0,97	0,013	0,013	0,012	0,012	0,012	0,011	0,011	0,010	0,010	0,009	0,009
0,98	0,009	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004
0,99	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000

= 0,6574 und $\lg(1/\pi) = \lg p_k = 1,519$. Entnimmt man aus Tab. 1 und 2 die zu ϑ_s gehörigen Werte von Φ und Ψ , so erhält man nach Gl. (5) sofort: $1,519 = 1,519 + (\alpha_k - 7) \cdot 0,258$ und damit $\alpha_k = 7,00$. Wir können daher n-Pentan als Beispiel einer „Normalsubstanz“ mit mittleren Eigenschaften ansehen.

Die Dampfdruckformel solcher „Normalsubstanzen“ mit $\alpha_k = 7,00$ ist besonders einfach: $\lg(p_k/p) = \Phi(\vartheta)$. Mit den oben genannten Werten für T_k und p_k von n-Pentan berechnet man daraus z. B. für $-65,18^\circ\text{C}$ einen Dampfdruck von 3,05 mm Hg und für 150°C einen Druck von 15,56 Atm. Als Meßwerte für diese Temperaturen werden 3,08 mm Hg bzw. 15,53 Atm angegeben.

Für Sauerstoff wurde gemessen: $T_s = 90,19^\circ\text{K}$, $T_k = 154,27^\circ\text{K}$ und $p_k = 49,71$ Atm. Daraus erhält man: $\vartheta_s = 0,5846$, also einen Wert, der trotz des normalen kritischen Druckes stark von dem Guldbergschen Durchschnittswert 0,64 abweicht⁸⁾. Die Anwendung von Gl. (5) auf den normalen Siedepunkt liefert: $1,696 = 2,105 + (\alpha_k - 7) \cdot 0,379$. Der daraus folgende Wert des kritischen Parameters: $\alpha_k = 5,92$ stimmt, wie Bild 1 zeigt, befriedigend mit dem Verlauf der Dampfdruckkurve in der Nähe des kritischen Punktes überein.

Für $62,37^\circ\text{K}$, entsprechend $\vartheta = 0,4043$, erhält man weiter mit diesem α_k -Wert nach Gl. (5): $\lg(p_k/p) = 4,647 - 1,08 \cdot 0,976 = 3,593$, woraus $p = 9,65$ mm Hg. Für $118,22^\circ\text{K}$ mit $\vartheta = 0,7663$ berechnet man in derselben Weise einen Druck von 9,25 Atm. Gemessen wurde für diese Temperaturen: 9,59 mm Hg bzw. 9,10 Atm.

n-Propylacetat sei als Beispiel einer Substanz mit relativ großem α_k -Wert angeführt. Aus $T_s = 374,71^\circ\text{K}$, $T_k = 549,36^\circ\text{K}$ und $p_k = 33,20$ Atm erhält man $\vartheta_s = 0,6821$ und nach Gl. (5): $\lg p_k = 1,521 = 1,353 + (\alpha_k - 7) \cdot 0,225$, woraus $\alpha_k = 7,75$ wird. Damit berechnet sich weiter für 0° bzw. 200°C ein Dampfdruck von 7,6 bzw. 7620 mm Hg, während als Meßwerte für diese Temperaturen 7,4 bzw. 7543 mm Hg angegeben werden.

Dampfdrucke unter 1 mm Hg treten nur selten auf, da der Tripelpunktswert der Substanzen im allgemeinen höher liegt. Es ist aber vielleicht nicht uninteressant, einmal an einem Beispiel zu zeigen, daß Gl. (5) auch für extrem niedrige reduzierte Temperaturen noch durchaus brauchbare Ergebnisse liefert.

Für n-Hexan mit $T_s = 341,90^\circ\text{K}$, $T_k = 507,86^\circ\text{K}$ und $p_k = 29,94$ Atm wird $\alpha_k = 7,27$. Damit erhält man nach Gl. (5) für eine Temperatur von $-83,0^\circ\text{C}$, entsprechend $\vartheta = 0,3744$, einen Dampfdruck von 0,051 mm Hg gegenüber einem Meßwert von 0,050 mm Hg.

Die Dampfdruckkurve als gerade Linie

Wenn man die aus den Meßdaten mit Hilfe der Tabellen 1 und 2 leicht zu berechnende Differenz $\lg(1/\pi) - \Phi(\vartheta)$ in Abhängigkeit von $\Psi(\vartheta)$ aufträgt, so muß sich nach Gl. (5) eine Gerade ergeben, die wegen $\Phi = \Psi = 0$ für $\vartheta = \pi = 1$ durch den Koordinatenanfangspunkt geht, und deren Neigung den Wert $(\alpha_k - 7)$ liefert. Die Schar der Dampfdruckkurven nimmt also in dieser Darstellung die außerordentlich einfache und übersichtliche Form eines vom Koordinatenursprung ausgehenden Strahlenbüschels an, wie Bild 3 für eine Anzahl verschiedenartiger Stoffe zeigt. Die eingezeichneten Geraden wurden stets durch den (dem Koordinatenanfangspunkt entsprechenden) kritischen Punkt und den (als ausgefüllten Kreis gekennzeichneten) normalen Siedepunkt gelegt, gemäß unserer Festsetzung, daß der kritische Parameter und damit die ganze Dampfdruckkurve stets aus diesen beiden Punkten berechnet werden soll. Die gute Übereinstimmung der eingezeichneten Meßpunkte mit den Geraden läßt erkennen, daß unsere Formel der Erfahrung tatsächlich weitgehend gerecht wird. Dabei ist zu beachten, daß die Genauigkeit dieser Darstellung, obwohl sich der Druckbereich von einigen mm Hg bis zum kritischen Druck erstreckt, verhältnismäßig groß ist, da hier nicht die meist rund vier logarithmische Einheiten umfassende Größe $\lg(1/\pi)$ selbst aufgetragen wird, sondern nur deren Abweichung von der „Normalfunktion“ $\Phi(\vartheta) = \lg(1/\pi)$ für $\alpha_k = 7$. Der Durchmesser der eingezeichneten Kreise entspricht einer Differenz im Druck von etwa 2%.

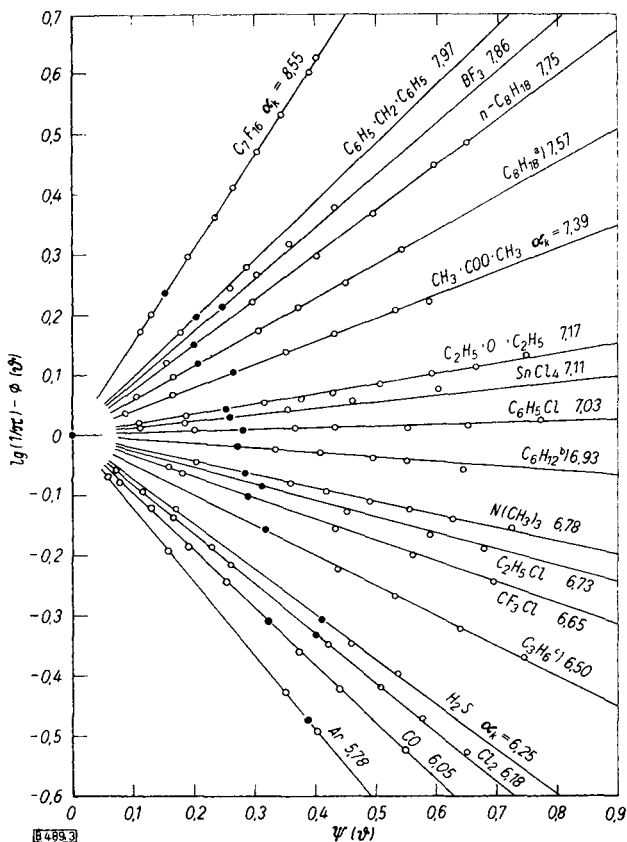


Bild 3. $\lg(1/\pi) - \Phi(\vartheta)$ für verschiedene Substanzen in Abhängigkeit von $\Psi(\vartheta)$ nach Gl. (5) bis (7). $\text{C}_8\text{H}_{18}^{\text{a}}$ = 2, 2, 4-Trimethylpentan; $\text{C}_6\text{H}_{12}^{\text{b}}$ = Methylcyclopentan; $\text{C}_3\text{H}_6^{\text{c}}$ = Propylen

Die Meßwerte wurden im allgemeinen auch hier den oben genannten Tabellenwerken entnommen. Nur für Trifluorchlormethan (CF_3Cl) wurden die dort nicht angeführten Meßergebnisse des Verfassers⁹⁾ und für Perfluorheptan (C_7F_{16}) die von Oliver und Grisard¹⁰⁾ herangezogen. Daß unsere Formel auch die aus neuester Zeit stammenden Messungen an Perfluorheptan mit dem extrem hohen Wert des kritischen Parameters $\alpha_k = 8,55$ so gut wiedergibt, obwohl bei ihrer Aufstellung nur Substanzen mit α_k -Werten bis zu etwa 7,75 berücksichtigt wurden, darf als besonders befriedigend angesehen werden. Man wird angesichts dieser Darstellung, in der mit Absicht auch eine Reihe anorganischer Verbindungen enthalten sind, die Behauptung aussprechen dürfen, daß unsere Gleichung nicht nur eine brauchbare, rein empirische Formel zur mathematischen Darstellung der Schar der Dampfdruckkurven bildet, sondern daß mit der in Gl. (5) ausgesprochenen (bereits in Bild 2 zum Ausdruck kommenden) linearen Abhängigkeit der Größe $\lg(1/\pi)$ von α_k tatsächlich ein Naturgesetz gefunden wurde, dessen tieferes Verständnis allerdings einstweilen noch nicht möglich ist. Der Verfasser hat noch eine große Anzahl weiterer Dampfdruckkurven auf diese Weise untersucht und im allgemeinen stets eine ähnlich befriedigende Übereinstimmung gefunden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Meßwerte nicht nur genügend genau, sondern auch zuverlässig sind. Dazu gehört vor allem, daß die zur Messung verwendeten Substanzen sehr rein waren. Ein geringer Gehalt an leichter siedenden Verunreinigungen kann die Meßergebnisse besonders bei tiefen Temperaturen sehr stark fälschen, was bei der Darstellung gemäß Bild 3 in nach rechts zunehmenden Abweichungen von der geraden Linie zum Ausdruck kommt. Eine eindeutige Aussage darüber, ob solche Abweichungen von der Geradlinigkeit auf einem Versagen unserer Formel oder auf fehlerhaften Messungen beruhen, ist natürlich nur dann möglich, wenn

mehrere Meßreihen verschiedener Beobachter vorliegen. Falls diese untereinander nicht übereinstimmen, wird man mit einem gewissen Recht diejenige für richtiger ansehen dürfen, die sich besser unserer Gleichung, d. h. eben der Gesamtheit der gemessenen Dampfdruckkurven einfügt.

Sicher nicht anwendbar ist Gl. (5) jedoch für assoziierende Substanzen, wie z. B. Wasser, Alkohole, Säuren, Ammoniak und andere, Hydroxyl- oder Amino-Gruppen enthaltende Verbindungen. Hierfür ergeben sich bei der Darstellung der Dampfdruckmessungen nach Bild 3 zum Teil stark gekrümmte Linien, die deutlich erkennen lassen, daß sich diese Verbindungen grundsätzlich anders verhalten.

Große Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände in der bisher bekannten einfachen Fassung wurden vielfach als kennzeichnend für Assoziation angesehen. Da dieses einfache Theorem jedoch auch beim Vergleich sicher nicht assoziierender Substanzen, wie z. B. Methan und Octan, keineswegs zutrifft, hatte diese Aussage bisher keinen präzisen Sinn. Sie läßt sich jetzt exakt so formulieren, daß Assoziation nur dann anzunehmen ist, wenn die Dampfdruckkurve der betreffenden Substanz sich der durch Gl. (5) gegebenen Schar nicht einfügt. Es ist zu hoffen, daß diese Überlegungen, die auch, wie später gezeigt werden soll, für andere Eigenschaften gelten, ein wenig zur Klärung dieses bisher schwer zugänglichen Problems beitragen werden.

Die Bestimmung des kritischen Druckes

Für manche Substanzen ist zwar die kritische Temperatur bekannt, aber für p_k liegen überhaupt keine oder nur unzuverlässige Meßwerte vor. Auch in solchen Fällen läßt sich Gl. (5) mit Erfolg anwenden, wenn man sie in folgender Weise schreibt:

$$\lg p + \Phi(\vartheta) = \lg p_k - (\alpha_k - 7) \cdot \Psi(\vartheta) \quad (8).$$

Wenn man zwei beliebige, nicht zu eng beieinander liegende Punkte der Dampfdruckkurve kennt, erhält man durch Einsetzen der Meßwerte in diese Formel zwei Gleichungen, aus denen sich die beiden Unbekannten $\lg p_k$ und α_k berechnen lassen.

Für Schwefeldioxyd bestimmte der Verfasser¹¹⁾ z. B. außer dem normalen Siedepunkt von $-10,01^\circ\text{C}$ noch den Dampfdruck bei $-50,57^\circ\text{C}$ zu 83,5 mm Hg. Mit $t_k = 157,5^\circ\text{C}$ erhält man zunächst die reduzierten Temperaturen dieser beiden Meßpunkte: $\vartheta = 0,6110$ bzw. $0,5168$ und damit weiter nach Gl. (8):

$$1,922 + 2,825 = \lg p_k - (\alpha_k - 7) \cdot 0,539 \quad \text{und}$$

$$2,881 + 1,874 = \lg p_k - (\alpha_k - 7) \cdot 0,330.$$

Die Auflösung liefert $\alpha_k = 7,04$ und $p_k = 58\,750$ mm Hg = 77,3 Atm. In diesem Falle liegt auch der zu t_k gehörige Meßwert vor: $p_k = 77,8$ Atm. Wenn man berücksichtigt, daß bei dieser Berechnung die unterhalb des Siedepunktes gemessene Dampfdruckkurve bis zum kritischen Punkt extrapoliert wird, darf man eine so gute Übereinstimmung allerdings nur dann erwarten, wenn die Dampfdrucke und die kritische Temperatur sehr genau gemessen wurden.

Wenn eine ganze Reihe von zuverlässigen Dampfdruckmessungen für eine Substanz vorliegen, wird man selbstverständlich zur Berechnung von α_k und p_k nicht nur zwei Punkte heranziehen, sondern möglichst sämtliche Meßwerte berücksichtigen. Dies läßt sich sehr bequem und übersichtlich durchführen, indem man die für jeden Meßpunkt der Dampfdruckkurve zu berechnende Größe $\lg p + \Phi(\vartheta)$ in Abhängigkeit von dem zugehörigen Wert von $\Psi(\vartheta)$ graphisch aufträgt. Gl. (8) zeigt, daß sich dabei eine Gerade ergeben sollte, deren Neigung die Größe $-(\alpha_k - 7)$ und deren Abschnitt auf der Ordinatenachse (für $\Psi(\vartheta) = 0$) den Wert $\lg p_k$ liefert. Man gewinnt durch dieses Verfahren zugleich ein wertvolles Urteil über die Streuung der Meßpunkte und die Brauchbarkeit unserer Formel für die betreffende Substanz. Rechnet man bei der Darstellung einer Dampfdruckkurve nach Bild 3 mit einem falschen Wert für den kritischen Druck, so geht, wie Gl. (8) unmittelbar erkennen läßt, die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung, sondern liefert einen dem relativen

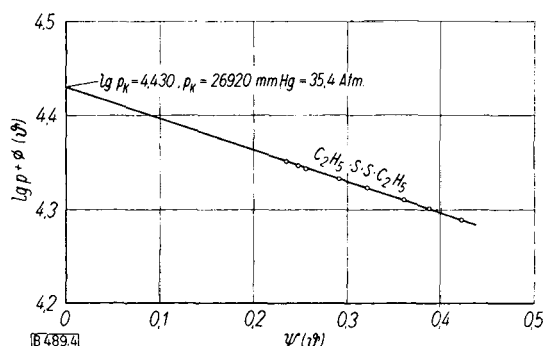


Bild 4. Bestimmung von α_k und p_k aus Dampfdruckmessungen für Diäthylsulfid

Fehler von p_k entsprechenden Abschnitt auf der Ordinatenachse.

Für Diäthylsulfid wurde die kritische Temperatur zu $368,93^\circ\text{C}$ bestimmt, während für den kritischen Druck kein Meßwert vorliegt. In Bild 4 wurden neue amerikanische Dampfdruckmessungen¹²⁾ an dieser Verbindung in der geschilderten Weise graphisch dargestellt und zur Bestimmung von α_k (7,33) und p_k (35,4 Atm) ausgewertet. Es dürfte kaum ein anderes Verfahren geben, das die Fortsetzung der Dampfdruckkurve über den normalen Siedepunkt hinaus bis zum kritischen Punkt mit ähnlicher Zuverlässigkeit ermöglicht, wie das hier vorgeschlagene, welches sich unmittelbar auf ein sehr breites Erfahrungsmaterial stützt und nichts voraussetzt, als daß sich die betreffende Verbindung der Gesamtheit der normalen (d. h. nicht assoziierten) Substanzen einfügt. Nach einem vom Verfasser¹³⁾ angegebenen, rein empirisch begründeten Verfahren, läßt sich die Größe $\sqrt{M/p_k}$, in der M das Molekulargewicht bezeichnet, additiv aus Atom- und Bindungswerten berechnen. Dabei ergibt sich im vorliegenden Falle $\sqrt{M/p_k} = 1,79$ und daraus weiter $p_k = 38,1$ Atm. Man wird hier selbstverständlich dem aus der Dampfdruckkurve berechneten Wert den Vorzug geben, vorausgesetzt, daß die benutzten Meßergebnisse als zuverlässig angesehen werden können. Dabei kommt es ganz besonders auf die kritische Temperatur an, von der die berechneten Ergebnisse stark abhängen. So erhält man in unserem Beispiel mit einem nur um 1° höheren Wert von T_k bereits einen kritischen Druck von 34,3 (statt 35,4) Atm. Man wird also, wenn Zweifel an der Zuverlässigkeit eines Wertes für die kritische Temperatur herrschen, zweckmäßigerweise auch andere Methoden zur Abschätzung von p_k heranziehen und in gewissen Fällen vielleicht sogar lieber umgekehrt aus einem abgeschätzten Wert für den kritischen Druck mit Hilfe unseres Verfahrens auf die kritische Temperatur schließen, wobei dann ein Fehler in p_k das Ergebnis für T_k nur wenig beeinflusst.

Eingeg. 28. Aug. 1953 [B 489]

Literatur

- 1) K. Meyer, Z. physik. Chem. 32, 1 [1900].
- 2) A. Byk, Ann. Physik (4) 66, 157 [1921].
- 3) J. J. van Laar: Die Zustandsgleichung v. Gasen u. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.
- 4) K. Jellinek: Lehrbuch d. physikal. Chem., 2. Aufl., Stuttgart 1928, I. Bd., S. 886.
- 5) L. Ebert, Maschinenbau u. Wärmewirtsch. 3, 111 [1948].
- 6) R. Plank u. L. Riedel, Ingenieur-Arch. 16, 255 [1948].
- 7) J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Brüssel 1950.
- 8) A. Eucken: Grundriß d. physikal. Chemie, 6. Aufl., Leipzig 1948, S. 179.
- 9) L. Riedel, Z. ges. Kälte-Ind. 48, 9 [1941].
- 10) G. D. Oliver u. J. W. Grisard, J. Amer. chem. Soc. 73, 1688 [1951].
- 11) L. Riedel, Z. ges. Kälte-Ind. 46, 22 [1939].
- 12) P. T. White, D. G. Barnard-Smith u. F. A. Fidler, Ind. Engng. Chem. 44, 1430 [1952].
- 13) L. Riedel, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. 53, 222 [1949].