Die Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand

Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil II*)

Von Doz. Dr. L. RIEDEL

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

Wenn man die Meßwerte für die reduzierte (d. h. auf den kritischen Zustand bezogene) Dichte gesättigter Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur aufträgt, so erhält man, ähnlich wie beim Dampfdruck, keine einheitliche Kurve, wie es das Theorem der übereinstimmenden Zustände in der üblichen Fassung verlangt, sondern eine einparametrige Kurvenschar. Für diese wird eine der Erfahrung angepaßte Gleichung aufgestellt, die den auch für die Dampfdruckkurve maßgebenden „kritischen Parameter" enthält. Durch Einführung der Nullpunktsdichte statt der kritischen Dichte ergibt sich eine vom kritischen Parameter weitgehend unabhängige Funktion, die tabellarisch wiedergegeben wird und deren Anwendungsmöglichkeiten diskutiert und an Hand von Zahlenbeispielen erläutert werden. Das auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Molvolumen zeigt bei Kohlenwasserstoffen präzise Zusammenhänge mit der Struktur der Molekeln. Zur Abschätzung des kritischen Volumens organischer Verbindungen wird eine Zusammenstellung der Meßwerte und ein System von Substitutionsinkrementen angegeben.

Eine universelle Formel für die reduzierte Dichte der gesättigten Flüssigkeit

Im ersten Teil dieser Untersuchung wurde gezeigt, daß die reduzierten Dampfdruckkurven der nicht assoziierten Substanzen in guter Annäherung eine Kurvenschar bilden, die durch Einführung des stoffspezifischen „kritischen Parameters" α_k in verhältnismäßig einfacher Weise exakt beschrieben werden kann. Erst durch diese Erweiterung wird aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ein mit der Erfahrung in Einklang stehendes Naturgesetz, das sich sehr gut zur praktischen Berechnung von Dampfdruckkurven eignet, wenn Meßwerte fehlen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich diese Überlegungen auch auf die Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand anwenden lassen, für die zahlreiche genaue Meßreihen vorliegen.

Nach dem Theorem müßte die auf den kritischen Zustand bezogene Dichte γ/γ_k beliebiger Flüssigkeiten in universeller Weise von der reduzierten Temperatur ϑ abhängen. Bild 1 zeigt statt dessen wiederum eine einfache Kurvenschar. Um zu prüfen, ob die Reihenfolge dieser Kurven mit der der Dampfdruckkurven, d. h. mit der Größe des kritischen Parameters α_k zusammenhängt, wurden in Bild 2 für eine große Anzahl verschiedener Substanzen die Werte von γ/γ_k bei der willkürlich herausgegriffenen Temperatur $\vartheta = 0{,}6$ in Abhängigkeit von den entsprechenden (aus den Dampfdruckkurven ermittelten) α_k-Werten aufgetragen. Man erkennt, daß die reduzierte Dichte bei konstanter Temperatur tatsächlich, und zwar angenähert linear, von α_k abhängt. Die Genauigkeit einer solchen linearen Beziehung beträgt, wie die in Bild 2 eingezeichneten Geraden erkennen lassen, im Mittel rund $\pm 1\%$. Daß einzelne Punkte etwas stärkere Abweichungen zeigen, ist nicht überraschend, da die kritische Dichte nur in seltenen Fällen genauer als auf 1% bekannt ist.

Wie beim Dampfdruck so wurde auch bei der Flüssigkeitsdichte versucht, eine der Gesamtheit der Meßergebnisse möglichst gut entsprechende Gleichung für die in Bild 1 dargestellte Kurvenschar aufzustellen. Dabei war bei konstantem ϑ eine lineare Beziehung zwischen der reduzierten Dichte und dem kritischen Parameter anzunehmen, während die Temperaturabhängigkeit bei konstantem α_k nach einem bekannten Ansatz angenähert durch den Ausdruck $(1-\vartheta)^x$ wiedergegeben werden kann. Daneben mußte allerdings noch ein lineares Glied eingeführt werden, wodurch es andererseits möglich wurde,

*) Teil I: Diese Ztschr. 26, 83 [1954].

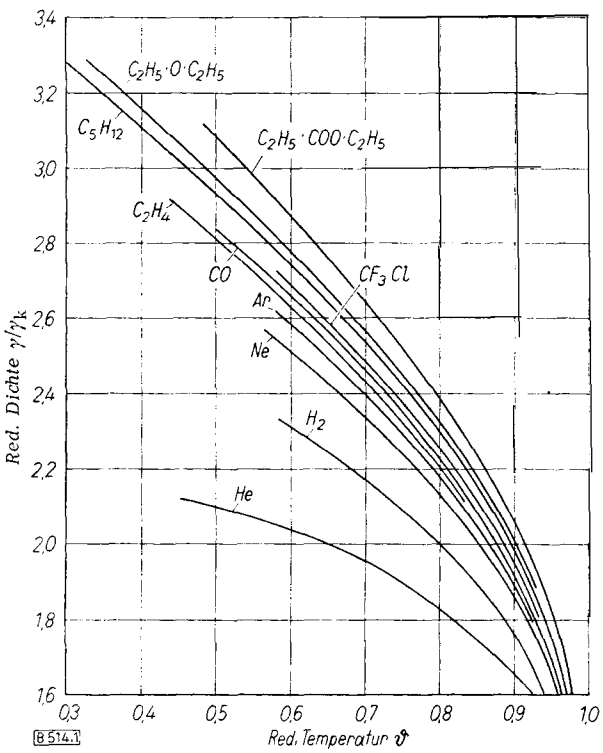

Bild 1. Reduzierte Dichte verschiedener Substanzen in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ϑ

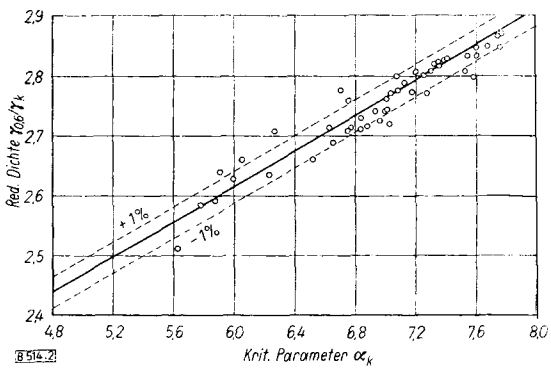

Bild 2. Reduzierte Dichte bei $\vartheta = 0{,}6$ in Abhängigkeit vom kritischen Parameter α_k

den Exponenten x für alle Stoffe konstant gleich $^1/_3$ zu setzen, was für die praktische Anwendung von Vorteil ist. So ergab sich folgende Gleichung, deren Diskussion und Anwendung den Inhalt der folgenden Abschnitte bilden soll:

$$\gamma/\gamma_k = 1 + 0{,}85(1-\vartheta) + [1{,}93+0{,}2(\alpha_k-7)]\,(1-\vartheta)^{1/3} \quad (1).$$

Das Verhältnis der Flüssigkeitsdichte zu ihrem Wert am absoluten Nullpunkt

Die Darstellung und Anwendung von Gl. (1) läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn man die Dichte nicht auf γ_k, sondern auf ihren Wert γ_0 am absoluten Nullpunkt bezieht. Für $\vartheta = 0$ ergibt sich zunächst:

$$\gamma_0/\gamma_k = 3{,}78 + 0{,}2(\alpha_k-7) \quad (2).$$

Berechnet man nun durch Division der rechten Seite von Gl. (1) durch die von Gl. (2) das Verhältnis γ/γ_0 für verschiedene Werte von ϑ und α_k, so zeigt sich, daß γ/γ_0 für $\vartheta \leqq 0{,}8$ von α_k praktisch nicht abhängt. Erst bei Annäherung an den kritischen Punkt laufen die Kurven entsprechend ihren verschiedenen α_k-Werten in steigendem Maße auseinander, wobei die Abweichungen der Größe γ/γ_0 von ihrem Durchschnittswert (für $\alpha_k = 7$) erst für $\vartheta \geqq 0{,}95$ den Betrag von 1% überschreiten.

Auf Grund dieser bemerkenswerten Gesetzmäßigkeit erscheint es vorteilhaft, statt mit der auf den kritischen Zustand reduzierten Dichte stets mit γ/γ_0 zu rechnen; denn diese für ϑ-Werte unter 0,95 angenähert universelle Funktion läßt sich für praktische Berechnungen unmittelbar auch benutzen, wenn der kritische Parameter einer Substanz unbekannt ist, jedenfalls solange man nicht gerade die Werte in der Nähe des kritischen Punktes braucht.

Um die in Gl. (1) steckende Genauigkeit voll auszunutzen wird auch die Dichtefunktion, wie früher der Dampfdruck, tabellarisch wiedergegeben. Der obere Teil der Tab. 1 für reduzierte Temperaturen unter 0,8 gilt für beliebige Substanzen, unabhängig von α_k, während der untere Teil für $\vartheta \geqq 0{,}8$ je drei Werte der reduzierten Dichte für $\alpha_k = 6$, 7 und 8 enthält, zwischen denen linear interpoliert werden kann. In Tab. 2 wurde schließlich noch das Verhältnis γ_k/γ_0 der kritischen zur Nullpunktsdichte gemäß Gl. (2) in Abhängigkeit von α_k etwas ausführlicher dargestellt, da sich damit, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, recht brauchbare Werte für die kritische Dichte berechnen lassen.

Anwendung der neuen Formel zur Berechnung von Flüssigkeitsdichten

Nach Gl. (1), bzw. Tab. 1, läßt sich die Dichte der gesättigten Flüssigkeit einer Substanz bei beliebigen Temperaturen berechnen, wenn γ_0 und α_k bekannt sind, wobei der kritische Parameter jedoch nur in der Nähe des kritischen Punktes berücksichtigt zu werden braucht. Die Nullpunktsdichte γ_0 läßt sich leicht bestimmen, wenn ein Meßwert bei beliebiger Temperatur vorliegt. Die folgenden Beispiele sollen die Brauchbarkeit des Verfahrens zeigen.

Für Methylenchlorid wurde die Dichte bei 15 °C zu $\gamma = 1{,}3358$ g/cm³ gemessen. Mit $t_k = 237{,}5$ °C ergibt sich zunächst die entsprechende reduzierte Temperatur: $\vartheta = 0{,}564$. Hierfür liefert Tab. 1: $\gamma/\gamma_0 = 0{,}750$, so daß $\gamma_0 = 1{,}3358/0{,}750 = 1{,}780$ g/cm³. Damit kann man nun umgekehrt für eine beliebige andere Temperatur die Dichte bestimmen, indem man zunächst wieder ϑ berechnet und hierzu aus Tab. 1 den Wert von γ/γ_0 entnimmt, der sofort, da γ_0 jetzt bekannt ist, die Dichte γ für die betreffende Temperatur liefert. Auf diese Weise wurden unter Benutzung des genannten Wertes von γ_0 für die in der ersten Spalte von Tab. 3 angegebenen Temperaturen die in der vorletzten Spalte verzeichneten γ-Werte berechnet und neben die Meßwerte (in der letzten Spalte) gestellt. Der Vergleich zeigt, daß sich die Flüssigkeitsdichte nach diesem Verfahren tatsächlich über große Temperaturbereiche mit befriedigender Genauigkeit berechnen läßt. Dabei braucht der kritische Parameter in diesem Beispiel nicht bekannt zu sein.

Tabelle 3. Methylenchlorid

t [°C]	ϑ	γ/γ_0	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{gem.}$
—100	0,339	0,858	1,528	1,539
— 30	0,476	0,794	1,414	1,415
+ 60	0,652	0,702	1,250	1,249
+100	0,731	0,655	1,166	1,167

Für Xenon mit $t_k = 16{,}6$ °C und dem besonders kleinen kritischen Parameter $\alpha_k = 5{,}80$ erhält man auf dieselbe Weise aus der in der ersten Zeile der Tab. 4 angeführten Dichtemessung zunächst die Nullpunktsdichte $\gamma_0 = 4{,}15$ g/cm³, womit dann weiterhin die in der vorletzten Spalte angegebenen Werte berechnet wurden. Die gute Übereinstimmung mit den Meßwerten der letzten Spalte zeigt, daß unsere Gleichung bei Berücksichtigung des kritischen Parameters auch in der Nähe des kritischen Punktes brauchbare Werte liefert.

Tabelle 4. Xenon

t [°C]	ϑ	γ/γ_0	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{gem.}$
—66,8	0,713	0,666	—	2,763
—30,3	0,838	0,582	2,415	2,411
— 5,0	0,926	0,501	2,079	2,074
+ 5,0	0,961	0,453	1,880	1,879
+10,0	0,978	0,421	1,747	1,750
+12,0	0,985	0,403	1,672	1,677
+16,6	1,000	0,282	1,170	1,15

Auch für n-Propylacetat mit $t_k = 276{,}2$ °C und dem verhältnismäßig großen kritischen Parameter $\alpha_k = 7{,}75$ wurde aus dem an erster Stelle in Tab. 5 genannten Meßwert zunächst γ_0 berechnet (1,160 g/cm³), woraus sich dann die in der vorletzten Spalte angeführten Werte ergaben.

Tabelle 1. γ/γ_0 in Abhängigkeit von ϑ und α_k nach Gl. (1)

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	α_k
0,3	0,875	0,870	0,866	0,862	0,858	0,853	0,849	0,844	0,840	0,835	0,830	—
0,4	0,830	0,826	0,821	0,816	0,812	0,807	0,802	0,797	0,792	0,787	0,782	—
0,5	0,782	0,777	0,772	0,767	0,762	0,757	0,752	0,747	0,742	0,737	0,731	—
0,6	0,731	0,726	0,720	0,715	0,709	0,703	0,698	0,692	0,686	0,680	0,674	—
0,7	0,674	0,668	0,662	0,656	0,649	0,642	0,636	0,629	0,622	0,615	0,608	—
0,8	0,609	0,602	0,595	0,587	0,580	0,571	0,563	0,555	0,546	0,536	0,527	6
	0,608	0,601	0,594	0,586	0,578	0,570	0,561	0,553	0,544	0,534	0,524	7
	0,607	0,600	0,592	0,584	0,576	0,568	0,559	0,550	0,541	0,531	0,521	8
0,9	0,527	0,517	0,507	0,495	0,483	0,469	0,454	0,437	0,415	0,386	0,279	6
	0,524	0,514	0,503	0,491	0,478	0,464	0,448	0,430	0,408	0,377	0,265	7
	0,521	0,510	0,499	0,487	0,474	0,459	0,443	0,424	0,401	0,369	0,251	8

Tabelle 2. γ_k/γ_0 in Abhängigkeit von α_k nach Gl. (2)

α_k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	—	—	—	—	—	0,287	0,286	0,284	0,283	0,281	0,279
6	0,279	0,278	0,276	0,275	0,273	0,272	0,270	0,269	0,267	0,266	0,265
7	0,265	0,263	0,262	0,260	0,259	0,258	0,257	0,255	0,254	0,253	0,251
8	0,251	0,250	0,249	0,248	0,246	0,245	0,244	0,243	0,242	0,240	0,239

Tabelle 5. n-Propylacetat

t [°C]	ϑ	γ/γ_0	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{gem.}$
0	0,497	0,784	—	0,9102
100	0,679	0,686	0,796	0,7957
200	0,861	0,558	0,648	0,6488
250	0,952	0,457	0,530	0,5289
260	0,971	0,424	0,492	0,4908
270	0,989	0,374	0,434	0,4333
276,2	1,000	0,254	0,295	0,2957

Besonders wertvoll dürfte unsere Formel zur Berechnung der kritischen Dichte sein, deren experimentelle Bestimmung bekanntlich ziemlich umständlich ist, weshalb vielfach überhaupt keine oder nur unsichere Meßwerte vorliegen. Tab. 6 enthält für eine Reihe verschiedener Substanzen die für diese Berechnung erforderlichen Daten: t_k, α_k, sowie einen zuverlässigen Meßwert für die Dichte bei einer beliebigen Temperatur (Spalte 3 und 4). Hierfür ermittelt man zunächst ϑ (Sp. 5), entnimmt aus Tab. 1 den zugehörigen Wert von γ/γ_0 (Sp. 6) und erhält damit γ_0 (Sp. 7). Tab. 2 liefert weiter zu α_k den entsprechenden Wert von γ_k/γ_0 (Sp. 8), und damit gewinnt man schließlich die in der vorletzten Spalte wiedergegebenen Rechenwerte für die kritische Dichte.

Auch hier kann die Übereinstimmung mit den in der letzten Spalte angeführten Meßergebnissen als befriedigend bezeichnet werden. Größere Abweichungen dürften in vielen Fällen vermutlich eher auf fehlerhafte Meßwerte als auf ein Versagen unserer Gleichung zurückzuführen sein. Da der Einfluß des kritischen Parameters nicht sehr groß ist, genügt es, α_k (oder p_k) bei Substanzen, für die die erforderlichen Meßwerte fehlen, roh abzuschätzen, so daß dieses Verfahren auch bei unbekanntem kritischem Druck brauchbare Werte für γ_k liefert. So wurde der in Tab. 6 genannte Wert $\alpha_k = 7{,}7$ für n-Butylbenzol durch Extrapolation in der Reihe der Alkylbenzole gewonnen. Man überzeugt sich leicht an Hand von Tab. 2, daß das Ergebnis bei Benutzung der Werte 7,6 oder 7,8 kaum anders ausgefallen wäre.

Ausdehnungskoeffizient und kritische Temperatur

Durch Differentiation von Gl. (1) erhält man eine etwas umständliche Formel für den dimensionslosen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit:

$$\beta = \frac{T}{v}\frac{dv}{dT} = -\frac{T}{\gamma}\frac{d\gamma}{dT}$$

auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei. Die zahlenmäßige Auswertung zeigt, daß die Abhängigkeit vom kritischen Parameter hier schon für etwas niedrigere reduzierte Temperaturen merkbarer wird als bei der Dichte selbst. Tab. 7 enthält daher für $\vartheta \geqq 0{,}5$ je drei Werte von β für $\alpha_k = 6$, 7 und 8.

Die Bedeutung dieses Zusammenhangs liegt weniger in der Tatsache, daß man damit den Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten bei beliebigen Temperaturen ermitteln kann, als vielmehr darin, daß man bei bekanntem Wert von β auch umgekehrt auf ϑ und T_k rückschließen kann. Aus neuerer Zeit liegen zahlreiche genaue Dichtemessungen für die verschiedensten Flüssigkeiten (meist bei Temperaturen zwischen 0° und 30 °C) vor[1]), die zur Berechnung der kritischen Temperatur nach diesem Verfahren geeignet sind. Da sich der Ausdehnungskoeffizient, wie Tab. 7 zeigt, bei niedrigen reduzierten Temperaturen mit ϑ nur wenig ändert, wird man bei einer solchen Abschätzung allerdings keine sehr große Genauigkeit erwarten dürfen. Folgende Beispiele sollen zunächst das Rechenverfahren veranschaulichen.

Für Phosgen wurde die Dichte bei 0 °C zu 1,4187 und bei 37 °C zu 1,3310 g/cm³ bestimmt. Zur Berechnung von β bildet man zunächst den Differenzenquotienten $\Delta\gamma/\Delta t = 0{,}0877/37$, multipliziert mit dem Mittelwert der absoluten Temperatur $\overline{T} = 291{,}7$ °K und dividiert durch den Mittelwert der Dichte $\overline{\gamma} = 1{,}375$ g/cm³. Damit ergibt sich der zu $\overline{T}$ gehörige Wert: $\beta = 0{,}503$, dem nach Tabelle 7 die reduzierte Temperatur $\vartheta = \overline{T}/T_k = 0{,}638$ entspricht, wenn man annimmt, daß α_k in der Nähe von 7 liegt. Für die kritische Temperatur erhält man somit: $T_k = 291{,}7/0{,}638 = 457$ °K $= 184$ °C, während als Meßwert 181,7 °C gefunden wurde.

[1]) *J. Timmermans:* Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Brüssel 1950.

Tabelle 6. Berechnung der kritischen Dichte

Substanz	t_k [°C]	α_k	t [°C]	$\gamma_{gem.}$	ϑ	γ/γ_0	γ_0	γ_k/γ_0	$\gamma_{k\,ber.}$	$\gamma_{k\,gem.}$
Methan	— 82,1	5,82	—161,6	0,4241	0,584	0,740	0,573	0,283	0,162	0,1623
Stickstoff	—147,1	6,00	—195,1	0,8043	0,619	0,721	1,116	0,279	0,311	0,3110
Schwefelkohlenstoff	273,0	6,37	0,0	1,2927	0,500	0,782	1,653	0,273	0,451	0,441
Trifluorchlormethan	28,8	6,65	— 95,9	1,574	0,588	0,738	2,131	0,270	0,576	0,581
1,3-Butadien	152,0	6,74	— 6,0	0,650	0,628	0,716	0,908	0,268	0,243	0,245
Äthylmercaptan	225,5	6,74	0,0	0,8623	0,548	0,758	1,137	0,268	0,305	0,2996
1,1-Dichloräthan	250,0	6,94	0,0	1,2069	0,522	0,771	1,566	0,266	0,417	0,419
Fluorbenzol	286,6	7,01	20,0	1,0252	0,524	0,770	1,331	0,265	0,353	0,3541
Schwefeldioxyd	157,5	7,05	— 10,0	1,458	0,611	0,725	2,010	0,264	0,530	0,524
Zinntetrachlorid	318,7	7,11	20,0	2,2262	0,495	0,785	2,838	0,263	0,746	0,7419
Naphthalin	478,5	7,24	85,0	0,9752	0,477	0,794	1,228	0,261	0,320	0,314
Äthylpropyläther	227,4	7,28	20,0	0,7330	0,586	0,739	0,992	0,260	0,253	0,258
n-Propylformiat	264,9	7,35	20,0	0,9058	0,545	0,760	1,192	0,259	0,309	0,3093
Aluminiumbromid	499	7,51	98,0	2,65	0,481	0,792	3,35	0,258	0,864	0,887
Diisobutyl	276,8	7,57	20,0	0,6934	0,533	0,766	0,906	0,257	0,233	0,2366
n-Butylbenzol	387,8	7,7	20,0	0,8601	0,444	0,809	1,062	0,255	0,271	0,2697
Perfluorheptan	201,7	8,55	20,0	1,7333	0,617	0,722	2,400	0,245	0,588	0,584

Tabelle 7. Ausdehnungskoeffizient $\beta = -T d\gamma/\gamma dT$ in Abhängigkeit von ϑ und α_k nach Gl. (1)

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	α_k
0,4	0,224	0,232	0,240	0,249	0,258	0,267	0,276	0,286	0,296	0,306	0,317	—
0,5	0,316	0,327	0,338	0,349	0,360	0,372	0,384	0,397	0,411	0,424	0,439	6
	0,317	0,328	0,339	0,350	0,362	0,374	0,386	0,399	0,413	0,427	0,442	7
	0,318	0,329	0,340	0,351	0,364	0,376	0,388	0,401	0,415	0,430	0,445	8
0,6	0,439	0,454	0,469	0,486	0,502	0,520	0,539	0,557	0,577	0,597	0,620	6
	0,442	0,457	0,473	0,490	0,507	0,525	0,544	0,563	0,583	0,605	0,628	7
	0,445	0,460	0,477	0,494	0,512	0,530	0,549	0,569	0,589	0,613	0,636	8
0,7	0,620	0,643	0,668	0,694	0,722	0,751	0,782	0,815	0,850	0,888	0,929	6
	0,628	0,652	0,678	0,705	0,734	0,764	0,796	0,830	0,867	0,907	0,930	7
	0,636	0,661	0,688	0,716	0,746	0,776	0,810	0,845	0,883	0,924	0,969	8

Für Essigsäureanhydrid ergibt sich ebenso aus den Werten 1,10526 und 1,06911 g/cm³ für die Dichte bei 0° bzw. 30 °C zunächst $\beta = 0{,}319$. Tab. 7 liefert hierzu, unabhängig von α_k, den Wert $\vartheta = 0{,}502$. Damit erhält man T_k = 574 °K = 301 °C; gemessen wurde 296 °C.

Tab. 8 enthält die Ergebnisse weiterer derartiger Berechnungen. Der Vergleich mit den Meßwerten läßt erkennen, daß das Verfahren tatsächlich für die verschiedenartigsten Flüssigkeiten brauchbare Ergebnisse liefert, wenn auch gelegentlich größere Abweichungen auftreten können.

Tabelle 8. Aus dem Ausdehnungskoeffizienten berechnete und gemessene Werte der kritischen Temperatur

Substanz	$T_{k\,ber.}$	$T_{k\,gem.}$	Substanz	$T_{k\,ber.}$	$T_{k\,gem.}$
Stickstoff	130	126,0	Methylmercaptan	539	533,7
Argon	154	150,8	Schwefelkohlenstoff	556	546,2
Acetylen	311	308,7	Diäthylsulfid	552	557,0
Dimethyläther	406	400,1	Paraldehyd	568	563,2
Schwefeldioxyd	434	430,7	Äthylbutyrat	554	566,0
Trifluortrichloräthan	492	487,3	n-Octan	564	569,4
Diäthylamin	489	496,5	Zinntetrachlorid	588	591,9
Äthylbromid	507	504,0	n-Propylbenzol	629	638,8
Aceton	506	508,2	Dimethylanilin	682	687,6
Methylenchlorid	508	510,7	cis-Decalin	682	691,7

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß sich die Größe β streng auf eine Temperaturänderung im Sättigungszustand bezieht. Bei niedrigen reduzierten Temperaturen, bei denen die Dichtemessungen meist unter Atmosphärendruck durchgeführt werden, ist der Einfluß des Druckes wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten jedoch völlig zu vernachlässigen. Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die kritische Temperatur mit Hilfe von Tab. 1 natürlich auch dann bestimmen läßt, wenn die beiden Dichtemessungen so weit auseinanderliegen, daß die Berechnung von β als Differenzenquotient nicht mehr möglich ist. Dabei brauchen die Meßwerte um so weniger genau zu sein, je größer das Temperaturintervall ist.

Das Molvolumen am absoluten Nullpunkt

Die nach Gl. (2) berechnete Nullpunktsdichte γ_0 ist selbstverständlich nicht als ein besonders wahrscheinlicher Wert für die Dichte der auf den absoluten Nullpunkt unterkühlten Flüssigkeit anzusehen. Vielleicht ist es in der Tat zweckmäßiger, diese Größe auf andere Weise (z. B. mit Hilfe der Regel vom geradlinigen Dichtedurchmesser) zu bestimmen; das interessiert hier nicht. Unsere γ_0-Werte sind zunächst als formale Bezugsgrößen aufzufassen, die allerdings eine sehr einfache physikalische Bedeutung durch die Tatsache gewinnen, daß γ/γ_0 (für nicht zu hohe reduzierte Temperaturen) von α_k unabhängig ist. Damit werden nämlich unsere Nullpunktsdichten mit ganz bestimmten (aus Tab. 1 ersichtlichen) Faktoren den γ-Werten bei festen reduzierten Temperaturen proportional.

Eine gewisse Unsicherheit in der Definition von γ_0 ergibt sich zunächst nur dadurch, daß Gl. (1) natürlich im allgemeinen nicht ganz genau stimmt, so daß man für γ_0 für dieselbe Substanz etwas verschiedene Werte erhält, wenn man von Dichtemessungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeht. Um auf jeden Fall stets eindeutig definierte Werte zu erhalten, wollen wir daher festsetzen, daß γ_0 (soweit die erforderlichen Messungen vorliegen) stets aus der Dichte bei (oder in der Nähe) der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{,}5$ mit Gl. (1) oder Tab. 1 berechnet werden soll. Die im folgenden diskutierten Nullpunktsvolumina $V_0 = M/\gamma_0$ (M Molekulargewicht) der Flüssigkeiten sind somit einfach als die mit dem Faktor 0,782 (vgl. Tab. 1) multiplizierten Molvolumina bei der reduzierten Temperatur 0,5 aufzufassen.

Tabelle 9. Experimentelle und additiv berechnete Werte des Nullpunktvolumens V_0 (cm³/Mol)

für verschiedene Kohlenwasserstoffe
(in Klammern: Differenzen für Verzweigungsisomere)

Substanz	$V_{0\,exp.}$	$V_{0\,add.}$
Methan	28,0	25,7
Äthan	40,1	40,0
Propan	54,3	54,3
n-Butan	68,5	68,6
n-Pentan	82,7	82,9
2-Methylbutan	82,8	—
n-Hexan	97,0	97,2
2-Methylpentan	97,3	—
2,2-Dimethylbutan	97,2	—
3-Methylpentan	96,1	(—1,1)
2,3-Dimethylbutan	96,0	(—1,2)
n-Heptan	111,6	111,5
2-Methylhexan	111,5	—
2,2-Dimethylpentan	111,6	—
2,4-Dimethylpentan	111,7	—
3-Methylhexan	110,5	(—1,0)
2,3-Dimethylpentan	109,4	(—2,1)
3,3-Dimethylpentan	109,5	(—2,0)
3-Äthylpentan	109,3	(—2,2)
2,2,3-Trimethylbutan	109,7	(—1,8)
n-Octan	126,0	125,8
2,5-Dimethylhexan	126,1	—
2,2,4-Trimethylpentan	126,0	—
Toluol	83,5	83,3
Äthylbenzol	97,4	97,6
1,3-Dimethylbenzol	97,7	—
1,4-Dimethylbenzol	97,9	—
1,2-Dimethylbenzol	96,6	(—1,0)
n-Propylbenzol	112,0	111,9
i-Propylbenzol	111,8	—
1,3,5-Trimethylbenzol	111,9	—
1,2,4-Trimethylbenzol	110,7	(—1,2)
n-Butylbenzol	126,5	126,2
p-Cymol	126,3	—
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	124,1	(—2,1)

In Tab. 9 wurden die aus Dichtemessungen ermittelten Werte des Nullpunktvolumens ($V_{0\,exp.}$) für mehrere Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. In der Spalte daneben findet man (unter $V_{0\,add.}$) additiv berechnete Werte, die beim Übergang zum folgenden Glied einer homologen Reihe gleichmäßig um 14,3 Einheiten ansteigen. Der Vergleich zeigt, daß sich die Werte für die normalen Paraffine mit Ausnahme des Methans auf diese Weise ausgezeichnet darstellen lassen. Bei den Isomeren wird V_0 (im Gegensatz zum Siedepunkts- oder kritischen Volumen) durch eine einfache oder doppelte Verzweigung am Ende der Kette offenbar überhaupt nicht beeinflußt, während eine ganz bestimmte Volumenverkleinerung eintritt, wenn die Verzweigung erst am dritten Kohlenstoffatom stattfindet oder zwei Verzweigungspunkte benachbart sind, wie die in Tab. 9 in Klammern gesetzten Differenzen zwischen $V_{0\,exp.}$ und $V_{0\,add.}$ erkennen lassen. Ähnliches gilt für die Benzol-Derivate, bei denen mit einer Volumenverringerung von etwa derselben Größe zu rechnen ist, wenn zwei Methyl-Gruppen an benachbarten Ringatomen sitzen. Es ist anzunehmen, daß mit diesen Gesetzmäßigkeiten tatsächlich etwas über das von den Molekeln eingenommene Volumen ausgesagt wird, während beispielsweise im kritischen Volumen oder im Parachor auch noch andere Eigenschaften zum Ausdruck kommen (z. B. Unterschiede im kritischen Parameter), wodurch die Verhältnisse weniger übersichtlich werden.

Die Aufklärung der Beziehungen zwischen V_0 und der Struktur der Molekeln hat auch unmittelbar praktischen Wert; denn wenn man V_0 für eine Substanz genau vor-

ausberechnen kann, so kennt man damit bei bekannter kritischer Temperatur bereits die ganze Dichtekurve, oder man kann, sofern ein Meßwert für die Dichte vorliegt, die kritische Temperatur abschätzen. Folgendes Beispiel soll die Anwendung dieses Verfahrens veranschaulichen:

Für Chinolin wurde die Dichte bei 20 °C zu 1,0938 g/cm³ bestimmt. Gefragt sei nach ihrem Wert bei 220 °C. Chinolin entspricht dem Naphthalin, wenn man eine CH-Gruppe in einem der Ringe durch N ersetzt. Ebenso entspricht Pyridin dem Benzol. Es ist anzunehmen, daß sich V_0 bei dieser Substitution in beiden Fällen um den gleichen Betrag ändert. Aus T_k und γ erhält man zunächst folgende V_0-Werte: für Benzol 68,6; für Pyridin 64,0 und für Naphthalin 104,4 cm³/Mol. Damit ergibt sich für Chinolin: $V_0 = 104{,}4 - (68{,}6 - 64{,}0) = 99{,}8$ cm³/Mol und daraus $\gamma_0 = M/V_0 = 1{,}294$ g/cm³. Für 20 °C wird somit: $\gamma/\gamma_0 = 0{,}846$. Dem entspricht nach Tab. 1: $\vartheta = 0{,}366$ und $T_k = 293{,}2/0{,}366 = 801$ °K. Für 220 °C erhält man also $\vartheta = 493/801 = 0{,}616$ und dazu, wieder nach Tabelle 1: $\gamma = \gamma_0 \cdot 0{,}722 = 0{,}934$ g/cm³, gegenüber einem Meßwert von 0,9319 g/cm³. Dabei kann der Wert für T_k allerdings nur als eine rohe Abschätzung angesehen werden; dies hindert jedoch nicht, daß sich damit durchaus brauchbare Dichtewerte berechnen lassen.

Additive Berechnung des kritischen Volumens

Aus Tab. 9 geht bereits hervor, daß es nicht möglich ist, ein übersichtliches System von Atom- und Bindungswerten zur additiven Berechnung des Nullpunktvolumens anzugeben, denn bei den verzweigten Kohlenwasserstoffen müßte man ja sogar die übernächsten Nachbarn berücksichtigen. Ähnliche Komplikationen zeigen sich auch bei den Halogen-Verbindungen, deren Volumen merklich vergrößert wird, wenn mehrere Halogen-Atome am gleichen Kohlenstoffatom sitzen. Es ist nicht überraschend, daß sich diese Feinheiten bei Temperaturerhöhung (mit Zunahme des „freien Volumens") immer mehr verwischen und daher im kritischen Molvolumen $V_k = M/\gamma_k$ viel weniger zur Geltung kommen als in V_0. So erweist sich

Tabelle 10. Experimentelle und additiv berechnete Werte des kritischen Volumens V_k [cm³/Mol]

In Klammern: aus α_k und γ_0 abgeschätzte Werte; *A* Ausgangswerte

Substanz	$V_{k\,exp.}$	$V_{k\,add.}$
Methan	99	99 *A*
Äthan	148	148 *A*
Propan	197	195 *A*
n-Butan	255	254
i-Butan	263	254
n-Pentan	311	313
i-Pentan	308	313
2,2-Dimethylpropan	303	313
n-Hexan	370	372
i-Hexan	367	372
3-Methylpentan	367	372
2,2-Dimethylbutan	359	372
2,3-Dimethylbutan	358	372
n-Heptan	428	431
n-Octan	491	490
2,5-Dimethylhexan	483	490
2,2,4-Trimethylpentan	470	490
n-Heptadecan	1095	1021
Äthylen	130	131
Propylen	180	178
Butylen	(238)	237
i-Butylen	240	237
Amylen	(294)	296
Propadien	163	161
Butadien	221	220
Acetylen	113	114
Methylacetylen	(161)	161
Cyclobutan	(214)	—
Cyclopentan	260	260 *A*
Methylcyclopentan	319	319
Äthylcyclopentan	375	378
Cyclohexan	308	308 *A*
Methylcyclohexan	368	367
Cycloheptan	(362)	—
Cyclooctan	(414)	—
Cyclononan	(468)	—
Benzol	257	257
Toluol	316	316
Äthylbenzol	374	375
o-Xylol	369	375
m-Xylol	376	375
p-Xylol	378	375
n-Propylbenzol	(434)	434
Mesitylen	(430)	434
n-Butylbenzol	498	493
p-Cymol	(494)	493
Diphenyl	(496)	496
Diphenylmethan	(558)	555
Naphthalin	408	—
Naphthalin	(399)	400 *A*
Tetralin	(432)	434

Substanz	$V_{k\,exp.}$	$V_{k\,add.}$
Methylchlorid	143	143
Chloroform	231	231
Tetrachlorkohlenstoff	276	275
Äthylchlorid	195	192
Äthylenchlorid	236	236
Tetrachloräthan	(321)	324
n-Butylchlorid	(303)	298
Tetrachloräthylen	(305)	307
Chlorbenzol	308	301
α-Chlornaphthalin	(444)	444
Methylfluorid	113	113
Perfluorheptan	664	655
Fluorbenzol	271	271
Difluor-monochlormethan	165	171
Monofluor-dichlormethan	197	201
Trifluor-monochlormethan	180	185
Difluor-dichlormethan	218	215
Monofluor-trichlormethan	248	245
Difluor-monochloräthan	(225)	220
Tetrafluor-dichloräthan	(296)	292
Trifluor-trichloräthan	325	322
Difluor-tetrachloräthan	(359)	352
Äthylbromid	215	215
Brombenzol	324	324
Methyljodid	171	—
Jodbenzol	346	—
Dimethyläther	170	164
Methyläthyläther	223	223
Diäthyläther	282	282
Äthylpropyläther	342	341
Anisol	(342)	344
Phenetol	(403)	403
Aceton	217	—
Methylformiat	172	181
Äthylformiat	229	228
Propylformiat	285	287
Methylacetat	228	228
Äthylacetat	286	287
Propylacetat	346	346
Methylpropionat	282	287
Äthylpropionat	344	346
Methylbutyrat	340	346
Methylisobutyrat	339	346
Methylmercaptan	149	159
Äthylmercaptan	207	206
Dimethylsulfid	206	206
Diäthylsulfid	323	324
Trimethylamin	253	—
Äthylamin	185	—
Diäthylamin	301	—
Triäthylamin	394	—

V_k im allgemeinen als befriedigend additiv und kann häufig mit einiger Zuverlässigkeit vorausberechnet werden. Dies ist längst bekannt; es scheint jedoch aus neuerer Zeit keine übersichtliche Zusammenstellung der Meßwerte des kritischen Volumens zu geben, die für derartige Berechnungen sehr nützlich ist. Deshalb wurden in Tab. 10 unter $V_{k\,exp.}$ die Meßergebnisse für V_k von organischen Verbindungen, nach deren Struktur geordnet, einigermaßen vollständig wiedergegeben. Bei einigen Stoffen, für die überhaupt keine oder offensichtlich stark fehlerhafte Meßwerte vorliegen, wurde V_k aus α_k und γ_0 berechnet (eingeklammerte Werte). Die Spalte daneben enthält additiv berechnete Größen $V_{k\,add.}$, die aus den mit „A" bezeichneten Ausgangsgrößen mit Hilfe folgender Substitutionsinkremente gewonnen wurden:

CH_3	statt	H	+ 59
C=C	statt	CH—CH	— 17
C≡C	statt	CH_2—CH_2	— 34
F	statt	H	+ 14
Cl	statt	H	+ 44
Br	statt	H	+ 67
O	statt	CH_2	— 31
COO	statt	CH_2	+ 33
S	statt	CH_2	+ 11

So erhält man vom Propan ausgehend durch Addition von jeweils 59 Einheiten die Reihe der Paraffine. Dabei ergibt sich allerdings für Heptadecan ein beträchtlicher Unterschied gegenüber dem Meßwert. Durch Subtraktion der Inkremente für die Doppel- bzw. Dreifachbindung gewinnt man aus den Werten der gesättigten, die der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Differenz der Werte von Äthylbenzol und Propan entspricht dem Ersatz einer Methyl- durch die Phenyl-Gruppe und führt vom Äthylbenzol zum Diphenylmethan und (durch Subtraktion von 59) zum Diphenyl. Für Naphthalin wird der vom Meßergebnis etwas abweichende Grundwert 400 vorgeschlagen, den man nahezu aus α_k und γ_0 erhält, und der zu besserer Übereinstimmung bei Tetralin und Chlornaphthalin führt. Die kritischen Volumina der Halogen-Verbindungen lassen sich mit Hilfe der angegebenen Inkremente aus den Werten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe befriedigend berechnen, wenn man für Methan und Äthan die aus der Reihe fallenden Meßwerte verwendet. Es ist klar, daß durch diese Komplikation die Einführung eindeutiger Atomwerte unmöglich gemacht wird. Darin dürfte auch der Grund für die starken Abweichungen bei Methylformiat und Methylmercaptan liegen, die verschwinden, wenn man für Äthan den der gesamten Reihe entsprechenden Wert: 195—59 = 136 benutzt. Auf die Angabe von Inkrementen für Jod und Stickstoff wurde verzichtet, da die Meßwerte für diese Verbindungen vermutlich z. T. fehlerhaft sind und schlecht zusammenpassen. Der Anwendungsbereich dieses Rechenverfahrens ist zunächst auf die in Tab. 10 angeführten Stoffklassen beschränkt, obwohl sich in vielen Fällen auch brauchbare Werte ergeben dürften, wenn man über diesen Kreis hinausgeht, beispielsweise vom Cyclohexan durch Subtraktion von zweimal 31 auf Dioxan schließt und dgl.

Eingeg. 25. Febr. 1954 [B 514]

Rückgewinnung des Kupfers aus den Spinnabwässern der Kupferseide und -zellwolle mittels Ionenaustauschern

Von Dr. FRANZ GERSTNER, Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Dormagen

Während man früher zur Rückgewinnung des Kupfers aus Spinnabwässern auf die Fällverfahren angewiesen war, die eine Wiederverwertung des Wassers unmöglich machten, arbeitet man heute mit Ionenaustauschern (Wofatit D oder Lewatit DN). Diese zeigen eine ausgeprägte Selektivität für $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und können bis zu 20% ihres Trockengewichts an Kupfer aufnehmen. Regeneriert wird mit kupferhaltiger Spinnsäure. Aus dem Regenerat wird das Kupfer mit Ammoniak ausgefällt. Das anfallende Salz enthält bis zu 35% Cu. Nach der Entkupferung des Abwassers wird das Ammoniak in einer Vakuumanlage ausgegast, so daß das Wasser wieder in den Prozeß zurückgeführt werden kann.

Kupferseide und -zellwolle werden aus Kupferoxydammoniak-Spinnlösung im Zweibadverfahren gesponnen, Bild 1. Die durch Spinndüsen gedrückte blaue, viscose Cellulose-Lösung wird nach dem Streckspinnprinzip mit enthärtetem Wasser bei etwa 35 °C im Spinntrichter koaguliert. Das Faser- oder Fadenbündel verläßt den Spinntrichter im halbplastischen Zustand, wird über ein Umlenkorgan geführt und erfährt in einem zweiten Bad bei Zimmertemperatur eine Behandlung mit Schwefelsäure, wobei der Faden oder das Band auskoagulieren und sich verfestigen. Es fallen für die Aufarbeitung des Kupfers demnach zwei Abwässer an, ein ammoniakalisches Abwasser aus dem Spinntrichter, das „Blauwasser", das neben NH_3 rd. 30% des zur Herstellung der Spinnlösung notwendigen Kupfers enthält, und die „Spinnsäure" mit 70% des eingesetzten Kupfers (Konzentrationen s. Tab. 1).

Tabelle 1. Konzentration der Spinnabwässer

	Blauwasser	Spinnsäure
	g/l	g/l
Cu	0,08 — 0,20	8 — 16
NH_3	—	—
H_2SO_4	0,75 — 1,2	12 — 65
p_H	10	

Die Wirtschaftlichkeit des Kupferoxydammoniak-Verfahrens ist an die Rückgewinnung der Chemikalien, insbesondere des Kupfers, aus diesen Wässern gebunden.

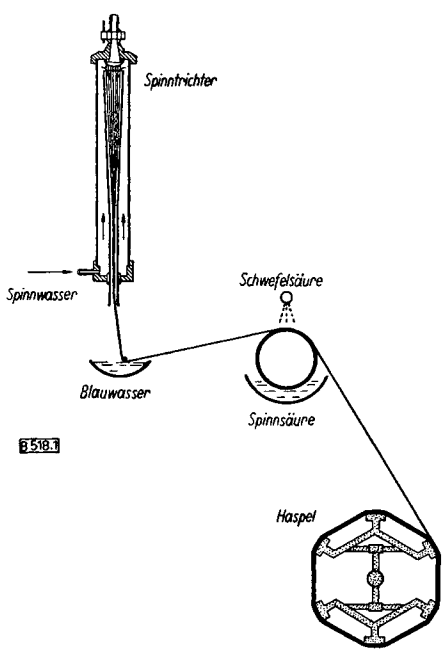

Bild 1. Spinnverfahren