

Beispiel 3: Es soll die Gleichgewichtstemperatur eines ternären Gemisches ermittelt werden, bei welchem die Molzahl des flüssigen Anteiles gleich derjenigen des dampfförmigen Anteiles ist. Das gesamte Flüssigkeit-Dampfgemisch besteht zu gleichen Raumteilen aus Propan, Butan und Pentan. Der Druck beträgt 14 ata.

Aus der geschätzten Temperatur von 100 °C ergibt sich gemäß Tab. 3a die tatsächliche Gleichgewichtstemperatur zu 96,4 °C.

Zusammensetzung des flüssigen und dampfförmigen Anteiles

Mit $\Delta K = m \cdot \Delta \theta$ ergibt sich für Gl. (14a) die Form

$$F_i = F_{i, \text{kor}} \left(1 - \Delta \theta \frac{m_i \cdot D/F}{K_{i, \text{kor}} \cdot D/F + 1} \right),$$

womit ψ_{F_i} berechnet werden kann, Tab. 3b. Für den dampfförmigen Anteil gilt $\psi_{D_i} = K_i \cdot \psi_{F_i}$, wobei $K_i = K_{i, \text{kor}} + m_i \cdot \Delta \theta$.
Eingeg. 10. Juli 1954 [B 561]

Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme

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

Von Doz. Dr. L. RIEDEL

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

Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände in seiner erweiterten Fassung besteht eine eindeutige Beziehung zwischen dem kritischen Koeffizienten und dem kritischen Parameter, wofür eine der Erfahrung angepaßte Gleichung angegeben wird. Ebenso werden Tabellen aufgestellt, die die Bestimmung des Kompressibilitätsfaktors (der die Abweichungen des gesättigten Dampfes vom Zustand des idealen Gases angibt) und der durch die kritische Temperatur dividierten molaren Verdampfungswärme in Abhängigkeit von dem kritischen Parameter und der reduzierten Temperatur ermöglichen. Die Regeln von Cederberg und Hildebrandt zur Berechnung der Verdampfungsentropie werden vom Standpunkt des erweiterten Korrespondenzprinzips aus erörtert und verbessert bzw. widerlegt. Im Anschluß an eine einfache Formel für die Verdampfungswärme der Flüssigkeit am absoluten Nullpunkt wird auf die Bedeutung der Einführung des kritischen Parameters hingewiesen.

Kritischer Koeffizient und kritischer Parameter

Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände in seiner ursprünglichen Fassung müßte der aus den kritischen Daten berechnete „kritische Koeffizient“ $K = RT_k/p_k V_k$ (R universelle Gaskonstante, T_k kritische Temperatur, p_k kritischer Druck, V_k kritisches Molvolumen) als dimensionslose Größe bei einem übereinstimmenden Zustand für alle Substanzen den gleichen Wert haben; dies wird jedoch durch die Erfahrung nicht bestätigt. Nach unserem erweiterten Theorem kann K noch vom kritischen Parameter α_k abhängen. Bild 1 zeigt den Zusammenhang dieser Größen für einige Substanzen, für die sämtliche kritischen Daten bekannt sind. Die eingezeichneten Geraden lassen erkennen, daß man den kritischen Koeffizienten tatsächlich aus α_k mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ durch folgende Gleichung berechnen kann:

$$K = 3,72 + 0,26 (\alpha_k - 7) \quad (1).$$

Die stärkeren Abweichungen für die in Bild 1 durch Buchstaben gekennzeichneten Stoffe sind vermutlich zum großen Teil auf fehlerhafte Meßwerte zurückzuführen. Da sich bei der Berechnung von K die Fehler in der Bestimmung der einzelnen kritischen Daten addieren können, ist bei dem heutigen Stand unserer Kenntnis dieser Werte eine größere Genauigkeit kaum zu erwarten. Die Abweichungen für die von *S. Young*¹⁾ untersuchten Ester (Bild 1: F, G, H) dürften jedoch reell sein und sind vermutlich auf Assoziation zurückzuführen. Eine Extrapolation dieser linearen Beziehung über den in Bild 1 dargestellten Bereich hinaus nach größeren α_k -Werten ist nicht zu empfehlen, da die aus den Meßdaten berechneten

* Teil I und II: Diese Ztschr. 26, 83 u. 259 [1954].

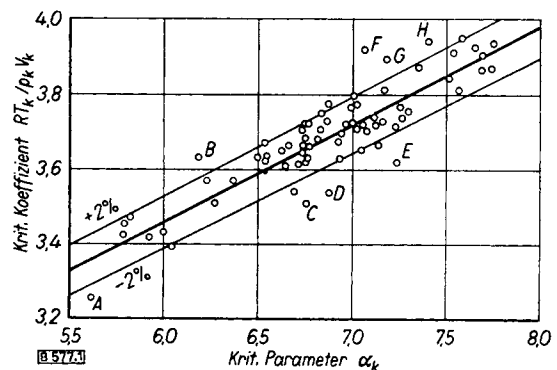


Bild 1. Zusammenhang zwischen dem kritischen Koeffizienten $K = RT_k/p_k V_k$ und dem kritischen Parameter α_k . A Neon, B Chlor, C Phosgen, D Chloroform, E Diäthylsulfid, F Methylformiat, G Äthylformiat, H Methylacetat

kritischen Koeffizienten von n-Perfluorheptan und n-Heptadecan viel kleiner sind als die Werte, die man nach Gl. (1) erhält. Insgesamt wird man daher bei der Anwendung dieser Formel mit einer etwas größeren Unsicherheit rechnen müssen als bei den in Teil I und II) besprochenen Beziehungen.

Der Kompressibilitätsfaktor für den gesättigten Dampf

Durch Umformung der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung erhält man für die durch die kritische Temperatur dividierte molare Verdampfungswärme folgenden Ausdruck:

$$W/T_k = R \theta \alpha (Z'' - Z') \quad (2).$$

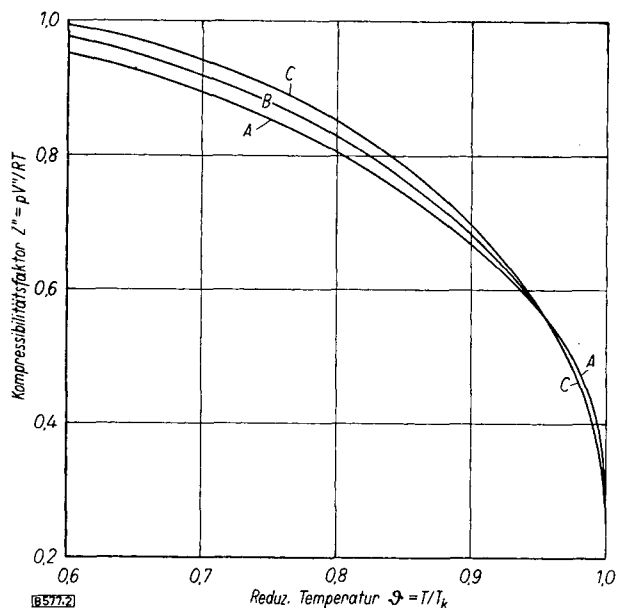


Bild 2. Kompressibilitätsfaktor $Z'' = pV''/RT$ für den gesättigten Dampf in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ϑ ;
 A: Methan ($\alpha_k = 5,82$), B: i-Pentan ($\alpha_k = 6,87$),
 C: n-Propylacetat ($\alpha_k = 7,75$)

Darin stellt α wie früher den aus der Dampfdruckkurve bestimmbaren Quotienten Tdp/pdT dar, während Z'' und Z' den für den gesättigten Dampf bzw. die gesättigte Flüssigkeit gebildeten dimensionslosen Ausdruck pV''/RT bezeichnen, der die Abweichungen vom idealen Gasgesetz angibt und hier in Übereinstimmung mit dem amerikanischen Schrifttum Kompressibilitätsfaktor genannt werden soll. Bild 2 zeigt den Verlauf von Z'' in Abhängigkeit von ϑ für drei Stoffe mit stark verschiedenen kritischen Parametern. Bei abnehmender Temperatur strebt Z'' stets gegen den Wert 1 des idealen Gases, wobei die Annäherung an diesen Grenzzustand bei Stoffen mit kleinen α_k -Werten wegen der höheren Dampfdrucke langsamer verläuft als bei Substanzen mit großem kritischen Parameter. Am kritischen Punkt ($\vartheta = 1$) wird Z'' gleich dem reziproken kritischen Koeffizienten und fällt daher entsprechend Gl. (1) mit steigendem α_k ab. Daraus folgt, daß sich die Kurven schneiden müssen, was, wie Bild 2 zeigt, annähernd bei $\vartheta = 0,95$ der Fall ist, wo Z'' von α_k praktisch nicht abhängt. Aus zahlreichen derartigen Kurven wurden die Z'' -Werte für runde reduzierte Temperaturen entnommen, über α_k aufgetragen und daraus die Werte für $\alpha_k = 6, 7$ und 8 inter- bzw. extrapoliert und in Tab. 1 zusammengestellt. Man kann damit bei bekanntem Dampfdruck die Sättigungsdichte des Dampfes berechnen, wie folgendes Beispiel zeigen soll. Dabei ist der Einfluß des kritischen Parameters nicht sehr groß, weshalb es für technische Zwecke häufig genügen dürfte, α_k roh abzuschätzen oder gleich dem Durchschnittswert 7 zu setzen.

Tabelle 1. Kompressibilitätsfaktor $Z'' = pV''/RT$ für den gesättigten Dampf in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ϑ für $\alpha_k = 6, 7$ und 8

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	α_k
0,4	0,999	0,998	0,998	0,997	0,997	0,996	0,995	0,994	0,992	0,990	0,988	6
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999	0,998	0,998	0,997	0,997	7
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999	8
0,5	0,988	0,986	0,983	0,980	0,977	0,974	0,970	0,966	0,962	0,958	0,954	6
	0,997	0,996	0,995	0,994	0,993	0,992	0,991	0,989	0,987	0,984	0,981	7
	0,999	0,999	0,999	0,998	0,998	0,997	0,996	0,995	0,994	0,993	0,992	8
0,6	0,954	0,950	0,945	0,940	0,935	0,929	0,924	0,918	0,911	0,904	0,897	6
	0,981	0,978	0,974	0,970	0,966	0,962	0,956	0,950	0,944	0,937	0,930	7
	0,992	0,990	0,988	0,986	0,983	0,980	0,976	0,971	0,966	0,960	0,954	8
0,7	0,897	0,890	0,882	0,874	0,866	0,858	0,849	0,840	0,831	0,821	0,811	6
	0,930	0,922	0,915	0,907	0,898	0,889	0,879	0,868	0,858	0,847	0,836	7
	0,954	0,947	0,940	0,932	0,923	0,914	0,904	0,894	0,883	0,872	0,860	8
0,8	0,811	0,801	0,790	0,778	0,765	0,752	0,739	0,725	0,710	0,694	0,677	6
	0,836	0,824	0,812	0,799	0,785	0,770	0,755	0,739	0,722	0,704	0,686	7
	0,860	0,847	0,834	0,819	0,804	0,788	0,771	0,754	0,735	0,715	0,695	8
0,9	0,677	0,660	0,642	0,622	0,600	0,573	0,547	0,516	0,479	0,430	0,289	6
	0,686	0,667	0,647	0,625	0,601	0,573	0,545	0,511	0,470	0,416	0,269	7
	0,695	0,674	0,652	0,628	0,602	0,573	0,543	0,506	0,461	0,402	0,251	8

Tabelle 2. Temperaturkoeffizient des Dampfdrucks $\alpha = Tdp/pdT$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ϑ für $\alpha_k = 6, 7$ und 8

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	α_k
0,4	15,06	14,64	14,25	13,88	13,52	13,18	12,85	12,54	12,24	11,95	11,68	6
	20,08	19,48	18,92	18,38	17,86	17,37	16,89	16,44	16,01	15,59	15,20	7
	25,11	24,33	23,58	22,88	22,20	21,55	20,94	20,35	19,78	19,24	18,72	8
0,5	11,68	11,41	11,16	10,91	10,68	10,45	10,24	10,03	9,83	9,63	9,45	6
	15,20	14,82	14,45	14,10	13,76	13,43	13,12	12,82	12,53	12,25	11,98	7
	18,72	18,22	17,74	17,28	16,84	16,41	16,00	15,61	15,23	14,86	14,51	8
0,6	9,45	9,27	9,09	8,93	8,77	8,61	8,46	8,31	8,18	8,04	7,91	6
	11,98	11,72	11,47	11,23	10,99	10,77	10,55	10,34	10,14	9,95	9,76	7
	14,51	14,17	13,84	13,53	13,22	12,93	12,65	12,37	12,11	11,85	11,61	8
0,7	7,91	7,79	7,67	7,55	7,44	7,33	7,23	7,13	7,04	6,95	6,86	6
	9,76	9,58	9,41	9,24	9,08	8,93	8,78	8,64	8,50	8,37	8,25	7
	11,61	11,37	11,15	10,93	10,72	10,52	10,32	10,14	9,96	9,79	9,63	8
0,8	6,86	6,78	6,70	6,63	6,56	6,49	6,43	6,37	6,32	6,27	6,22	6
	8,25	8,13	8,02	7,91	7,81	7,71	7,62	7,54	7,46	7,39	7,32	7
	9,63	9,47	9,33	9,19	9,06	8,93	8,82	8,71	8,60	8,51	8,42	8
0,9	6,22	6,18	6,14	6,11	6,08	6,06	6,04	6,02	6,01	6,00	6,00	6
	7,32	7,26	7,21	7,16	7,12	7,08	7,05	7,03	7,01	7,00	7,00	7
	8,42	8,34	8,27	8,21	8,16	8,11	8,07	8,04	8,02	8,00	8,00	8

Für Schwefeldioxyd mit $T_k = 430,7^\circ\text{K}$ und $\alpha_k = 7,06$ wurde der Dampfdruck bei 30°C zu $p = 4,71 \text{ kg/cm}^2$ gemessen²⁾. Zur Bestimmung der zugehörigen Dampfdrucke berechnet man zunächst $\vartheta = 303,2/430,7 = 0,704$ und entnimmt aus Tab. 1 den zugehörigen Kompressibilitätsfaktor $Z'' = 0,929$, der besagt, daß die Abweichungen vom idealen Gasgesetz unter diesen Bedingungen etwa 7% betragen. Aus Z'' erhält man das Molvolumen $V'' = RTZ''/p = 0,0348 \cdot 303,2 \cdot 0,929/4,71 = 5,07 \text{ m}^3/\text{kmol}$ und daraus schließlich $\gamma'' = M/V'' = 64,0/5,07 = 12,62 \text{ kg/m}^3$, während Dampfdruckmessungen den Wert $12,66 \text{ kg/m}^3$ lieferten.

Der Temperaturkoeffizient des Dampfdrucks

Der in Gl. (2) auftretende logarithmische Temperaturkoeffizient des Dampfdrucks: $\alpha = d \lg p/d \lg T$ läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (2) und (4) von Teil I in Abhängigkeit von ϑ und α_k berechnen. Da die Kenntnis dieser Größe manchmal auch praktisch von Interesse sein dürfte und die numerische Berechnung im Einzelfall etwas umständlich ist, wird auch α in Tab. 2 zahlenmäßig wiedergegeben, und zwar wieder für je drei Werte des kritischen Parameters, zwischen denen streng linear interpoliert werden kann. Daraus läßt sich die Änderung des Dampfdrucks bei kleinen Temperaturänderungen ermitteln (z. B. zur Korrektur eines gemessenen Siedepunktes auf den Normaldruck) oder auch umgekehrt aus genauen Dampfdruckmessungen in einem engen Temperaturbereich der kritische Parameter α_k (und damit weiter auch p_k) bestimmen, wie folgendes Beispiel zeigt.

Für Trimethylamin mit $T_k = 433,3^\circ\text{K}$ wurde der Dampfdruck bei $0,770^\circ\text{C}$ zu $701,27$ und bei $3,444^\circ\text{C}$ zu $777,15 \text{ mm Hg}$ bestimmt³⁾. Man berechnet zunächst die Mittelwerte und Differenzen dieser Größen und erhält $\alpha = \overline{T} \Delta p / \overline{p} \Delta T = 275,3 \cdot 75,88 / 739,2 \cdot 2,674 = 10,57$ sowie als zugehörige reduzierte Temperatur $\vartheta = \overline{T} / T_k = 275,3 / 433,3 = 0,635$. Hierzu liefert Tab. 2 durch lineare Interpolation den kritischen Parameter $\alpha_k = 6,76$. Damit und aus einer der Dampfdruckmessungen kann man weiter nach Teil I, Tab. 1 und 2) den reduzierten Dampfdruck und den kritischen Druck bestimmen. Man erhält auf diese Weise $p_k = 39,9 \text{ Atm}$, während als Meßwert⁴⁾ $40,2 \text{ Atm}$ angegeben wird.

Die Verdampfungswärme

Zur Berechnung der Verdampfungswärme in Abhängigkeit von ϑ und α_k nach Gl. (2) braucht man auch den Kompressibilitätsfaktor $Z' = pV'/RT$ für die gesättigte Flüssigkeit, der sich durch Einführung der reduzierten Zustandsgrößen in folgender Form darstellen läßt: $Z' = \pi \varphi' / K \vartheta$. Dabei ist der reduzierte Dampfdruck π nach Teil I und das reduzierte Sättigungsvolumen φ' nach Teil II zu bestimmen, während sich der kritische Koeffizient aus Gl. (1) ergibt. Da Z' neben Z'' nur in der Nähe des kritischen Punktes von Bedeutung ist, spielt die oben erwähnte größere Unsicherheit dieser Gleichung bei der Berechnung der Verdampfungswärme praktisch keine Rolle. Tab. 3 enthält

die nach Gl. (2) unter Benutzung von Tab. 1 und 2 berechneten Werte der auf die kritische Temperatur bezogenen molaren Verdampfungswärme W/T_k wiederum für $\alpha_k = 6, 7$ und 8 . Obwohl diese Größe nur im Bereich der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes streng linear von α_k abhängt, kann man auch bei höheren reduzierten Temperaturen mit genügender Genauigkeit zwischen den Werten der Tabelle linear interpolieren.

Für Athan ($T_k = 305,4^\circ\text{K}$; $\alpha_k = 6,27$; Molekulargewicht $M = 30,1$) und 1,1,2-Trifluor-1,2,2-Trichloräthan ($T_k = 487,3^\circ\text{K}$; $\alpha_k = 7,06$; $M = 187,4$) wurde die Verdampfungswärme mit Hilfe von Tab. 3 bei je drei Temperaturen ermittelt und in Tab. 4 neben die in den Dampfdrucktafeln⁵⁾ dieser Stoffe angegebenen Werte (letzte Spalte) gestellt. Der Vergleich zeigt, daß sich auch die Verdampfungswärme mit derselben Genauigkeit von etwa 1 bis 2% aus ϑ und α_k berechnen läßt, wie sie für alle bisher von uns vorgeschlagenen Beziehungen beansprucht wurde.

Tabelle 4. Verdampfungswärme W/M [kcal/kg] nach Tab. 3 bzw. aus den Dampfdrucktafeln

Substanz	t [°C]	ϑ	W/T_k	W/M	W/M
Athan	-100	0,567	11,89	120,8	119,55
	-20	0,829	8,48	86,2	86,36
	+20	0,960	4,91	49,9	50,21
Trifluor-trichlor-äthan	-30	0,499	15,27	39,6	39,86
	+20	0,602	14,14	36,8	36,52
	+80	0,724	12,24	31,8	32,05

Die Verdampfungsentropie am normalen Siedepunkt

Aus den Werten W/T_k der Tabelle 3 erhält man durch Division durch ϑ sofort auch die molare Verdampfungsentropie W/T für beliebige Temperaturen. Nach der bekannten Troutonschen Regel hat diese Größe am normalen Siedepunkt ($\vartheta_s = T_s/T_k$) eines beliebigen, nicht assoziierenden Stoffes stets einen in der Nähe von 20 liegenden Wert. Um die oft erheblichen Abweichungen von diesem Durchschnittswert zu erfassen, wurden zahlreiche Formeln angegeben⁶⁾, von denen (soweit dem Verfasser bekannt ist) jedoch nur eine den Meßergebnissen wirklich gerecht wird, da sie eine Abhängigkeit von zwei Veränderlichen vorsieht. Es ist dies folgende von Cederberg⁷⁾ im Jahre 1916 (unter Benutzung einer empirischen Beziehung für die Differenz der Sättigungsvolumina von Nernst) abgeleitete Gleichung:

$$\frac{W_s}{T_s} = \frac{4,57 \lg p_k}{1 - \vartheta_s} \left(1 - \frac{1}{p_k} \right) \quad (3)$$

Da nach unserem erweiterten Theorem W_s/T_s als Funktion von ϑ_s und α_k aufzufassen ist und α_k aus ϑ_s und dem kritischen Druck p_k berechnet wird (Teil I), so stimmen beide Darstellungen grundsätzlich überein, und es bleibt

Tabelle 3. Die durch T_k dividierte molare Verdampfungswärme W/T_k in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ϑ für $\alpha_k = 6, 7$ und 8

ϑ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	α_k
0,4	11,95	11,91	11,87	11,83	11,78	11,73	11,68	11,63	11,57	11,51	11,45	6
	15,95	15,87	15,78	15,69	15,60	15,51	15,42	15,33	15,24	15,15	15,05	7
	19,95	19,82	19,68	19,54	19,41	19,27	19,13	18,99	18,86	18,72	18,58	8
0,5	11,45	11,39	11,32	11,25	11,18	11,11	11,04	10,96	10,88	10,79	10,70	6
	15,05	14,95	14,85	14,75	14,65	14,54	14,43	14,32	14,21	14,09	13,97	7
	18,58	18,44	18,30	18,16	18,02	17,88	17,74	17,59	17,44	17,29	17,14	8
0,6	10,70	10,61	10,52	10,42	10,32	10,22	10,12	10,02	9,91	9,80	9,69	6
	13,97	13,85	13,73	13,60	13,47	13,33	13,18	13,02	12,85	12,68	12,50	7
	17,14	16,98	16,83	16,67	16,50	16,32	16,14	15,95	15,76	15,55	15,33	8
0,7	9,69	9,58	9,46	9,34	9,22	9,09	8,96	8,83	8,69	8,55	8,40	6
	12,50	12,33	12,15	11,97	11,79	11,60	11,42	11,22	11,02	10,81	10,59	7
	15,33	15,11	14,88	14,65	14,41	14,17	13,92	13,67	13,41	13,15	12,87	8
0,8	8,40	8,24	8,08	7,92	7,75	7,57	7,38	7,19	6,99	6,77	6,54	6
	10,59	10,38	10,16	9,93	9,69	9,44	9,17	8,90	8,63	8,35	8,05	7
	12,87	12,59	12,31	12,01	11,70	11,37	11,04	10,70	10,35	9,98	9,60	8
0,9	6,54	6,29	6,02	5,73	5,42	5,05	4,63	4,14	3,54	2,73	0,00	6
	8,05	7,73	7,39	7,03	6,63	6,17	5,66	5,06	4,30	3,27	0,00	7
	9,60	9,21	8,79	8,34	7,85	7,30	6,70	5,98	5,06	3,81	0,00	8

Tabelle 5. Verdampfungsentropie am normalen Siedepunkt W_s/T_s gemessen, bzw. berechnet nach Tab. 3, Gl. (3) u. Gl. (4)

Substanz	α_k	ϑ_s	p_k	W_s/T_s nach			
				Messg.	Tab. 3	Gl. (3)	Gl. (4)
Sauerstoff	5,93	0,584	50,1	18,1	18,2	18,3	18,3
Chlor	6,18	0,574	76,1	20,3	20,2	19,9	20,3
Methylmercaptan	6,54	0,594	71,4	21,0	21,1	20,6	21,1
Difluordichlormethan	6,66	0,633	39,6	19,8	19,6	19,4	19,6
Dimethyläther	6,75	0,621	52,0	20,7	20,8	20,3	20,7
Benzol	6,84	0,629	45,3	20,8	20,9	20,3	20,8
Schwefeldioxyd	7,06	0,611	77,8	22,6	22,9	21,9	22,8
Cyclononan	7,54	0,677	32,6	21,4	21,4	20,8	21,3
Methylisobutyrat	7,60	0,676	33,9	21,8	21,7	21,0	21,6
n-Octan	7,75	0,700	24,6	21,0	20,9	20,4	20,8

nur zu prüfen, ob Gl. (3) oder Tab. 3 rein zahlenmäßig die Meßergebnisse genauer wiedergibt. Tab. 5 zeigt an einigen nicht assoziierenden Stoffen, daß die aus α_k und ϑ_s mit Hilfe von Tab. 3 ermittelten Werte der „*Troutonschen* Konstanten“ mit den Meßergebnissen innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit übereinstimmen, während die nach Gl. (3) berechneten Werte z. T. etwas stärker abweichen, was keineswegs überraschend ist, da die bei der Herleitung der Gleichung benutzten Annahmen teilweise nur roh zutreffen. Da eine solche Formel, die den kritischen Parameter nicht mehr enthält, manchmal vielleicht etwas bequemer ist als der Umweg über α_k , wurde in Anlehnung an die Gleichung von *Cederberg* rein empirisch folgende Formel entwickelt, die, wie die letzte Spalte der Tab. 5 zeigt, praktisch dasselbe leistet wie Tab. 3 und die man daher ebensogut benutzen kann, wenn man sich lediglich für den Wert der Verdampfungsentropie am normalen Siedepunkt interessiert:

$$\frac{W_s}{T_s} = \frac{5 \lg p_k - 2,17}{0,930 - \vartheta_s} \quad (4)$$

Zur Regel von Hildebrandt

Im Jahre 1915 kam *J. H. Hildebrandt*⁸⁾ auf Grund eines Vergleichs der Neigungen der Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe empirisch zu dem Schluß, daß die Verdampfungsentropie nicht beim gleichen Druck (wie es die *Troutonsche* Regel verlangt), sondern bei gleichen Werten des Quotienten p/T (oder, was praktisch dasselbe bedeutet, bei gleicher Dampfdichte) übereinstimme. Die Existenz einer solchen Gesetzmäßigkeit, die (ebenso wie die *Troutonsche* Regel) mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände in keinem unmittelbaren Zusammenhang steht, ist von vornherein sehr unwahrscheinlich. Es läßt sich in der Tat leicht zeigen, daß beim Zutreffen der *Hildebrandtschen* Regel eine eindeutige Beziehung zwischen α_k und V_k bestehen müßte, so daß sich die Einführung des kritischen Parameters als unabhängige kritische Konstante erübrigt hätte.

Nehmen wir an, für zwei Stoffe von gleichem α_k würden bei gleichen Dampfvolamina V'' nach *Hildebrandt* die Verdampfungsentropien W/T stets übereinstimmen. Nach unserem erweiterten Theorem sind W/T und V''/V_k universelle Funktionen von ϑ und α_k . Bei gleichem α_k und W/T müssen daher auch ϑ sowie V''/V_k und (wegen der vorausgesetzten Gleichheit von V'') schließlich auch V_k übereinstimmen. Bei verschiedenem kritischem Parameter kann also V_k lediglich von diesem, aber von keiner anderen Größe abhängen.

Da man beim Auftragen von V_k über α_k auch nicht annähernd eine einheitliche Kurve erhält, könnten wir damit die *Hildebrandtsche* Regel als widerlegt ansehen. Da sie jedoch auch heute noch häufig diskutiert und als Ausgangspunkt für Betrachtungen über die innere Ordnung in Flüssigkeiten herangezogen wird⁹⁾, hat sich der Verfasser die Mühe gemacht, für eine Reihe verschiedener Stoffe, deren Dampfdruckkurven vorliegen, die Temperaturen t_H herauszusuchen, für die das Verhältnis der absoluten Temperatur zum Dampfdruck (in Atm.) den dem Normalzustand des idealen Gases entsprechenden Wert $T/p = 273,2$

hat, und dazu die Verdampfungsentropie W/T zu bestimmen, Tab. 6. Man erkennt, daß diese Werte im Gegensatz zur *Hildebrandtschen* Regel tatsächlich beträchtlich voneinander abweichen, und zwar sogar auch bei Stoffen mit so ähnlichen dipolfreien Molekeln wie Äthan und n-Pentan. Da sich die Verdampfungsentropie aller dieser Substanzen bei beliebigen Temperaturen mit Hilfe von Tab. 3 aus α_k und ϑ auf etwa 1% genau berechnen läßt, können wir behaupten, die Abweichungen von der *Troutonschen* oder der *Hildebrandtschen* Regel einwandfrei auf Unterschiede von ϑ und α_k zurückgeführt zu haben. Daher dürfte der Wert des kritischen Parameters (in Verbindung mit den andern kritischen Größen) den einzig richtigen Ausgangspunkt für Folgerungen hinsichtlich der Molekelkräfte oder des Ordnungszustandes in der Flüssigkeit bilden.

Tabelle 6. Verdampfungsentropie W/T für die Temperatur t_H , bei der $T/p = 273,2^\circ\text{K}/\text{Atm}$ ist

Substanz	t_H [°C]	W/T
Cyclohexan	90,8	19,6
Tetrachlorkohlenstoff	86,5	19,4
Trifluortrichloräthan	53,1	19,6
n-Pentan	39,9	19,4
Difluordichlormethan	-32,8	20,2
Fluorbenzol	95,3	20,3
Äthan	-96,3	20,2
Trifluormonochlormethan	-88,6	20,8
Methylchlorid	-26,0	21,0
Methylacetat	63,5	21,5
Difluormonochlormethan	-46,6	21,7
Dimethyläther	-32,8	21,8
Schwefeldioxyd	-11,0	22,7

Wir müssen und können darauf verzichten, in derselben Weise auch alle die anderen Regeln zu diskutieren, die seit der Aufstellung des Korrespondenzprinzips für die hier behandelten thermischen Eigenschaften angegeben wurden. Wenn sie etwas taugen, so stehen sie im allgemeinen mit dem erweiterten Theorem in engem Zusammenhang (wie z. B. die Gleichung von *Cederberg*), wobei wir erwarten dürfen, daß unsere Formeln und Tabellen, dank der sorgfältigen Anpassung an ein breites Erfahrungsmaterial, zahlenmäßig nie eine wesentlich schlechtere, meist aber eine bessere Übereinstimmung liefern werden. Wenn dagegen eine solche Reduktion auf das Theorem nicht möglich ist, so ergibt sich stets eine neue Beziehung zwischen den kritischen Daten, wie dies für die *Hildebrandtsche* Regel gezeigt wurde. Der Verfasser hat die wichtige Frage eines Zusammenhangs zwischen den drei unabhängigen kritischen Größen (die vierte läßt sich nach Gl. (1) berechnen) an Hand eines großen Zahlenmaterials geprüft und darf als Ergebnis den Erfahrungssatz aussprechen, daß jeder Stoff bezüglich seiner thermischen Eigenschaften durch drei voneinander unabhängige kritische Größen gekennzeichnet ist. Daher kann eine Regel, die (wie die von *Hildebrandt*) auf eine von Gl. (1) unabhängige Beziehung zwischen den kritischen Daten führt, nicht universell gelten. Es ist nicht zu erwarten, daß man

bei Benutzung anderer Gesetzmäßigkeiten genauere Ergebnisse erzielt als mit den hier angegebenen Gleichungen und Tabellen, wenn man sich nicht von vornherein auf ganz bestimmte Stoffgruppen beschränkt. Man kommt vielleicht in einzelnen Fällen etwas rascher zum Ziel (z. B. mittels Gl. (4)), verzichtet dabei jedoch auf den großen Vorteil, den unser einheitliches Gleichungs- und Tabellensystem bietet, daß man nämlich, wenn α_k einmal bekannt ist, damit sofort eine Reihe wichtiger Größen bei beliebigen Temperaturen abschätzen kann.

Zur Frage der Bedeutung des kritischen Parameters

Nach Gl. (2) ergibt sich für die Verdampfungswärme bei niedrigen reduzierten Temperaturen wegen $Z''=Z'=1$ der einfache Ausdruck $W = RT_k \alpha \vartheta$, wobei α aus Teil I, Gl. (2) und (4) zu entnehmen ist. Durch Vernachlässigung der für $\vartheta = 0$ verschwindenden Glieder erhält man daraus für die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt folgenden einfachen Ausdruck:

$$W_0 = 3,02 RT_k (\alpha_k - 3,75) \quad (5).$$

Auch hier kann man, wie beim Nullpunktsvolumen (Teil II), im Zweifel sein, ob dem Resultat einer derartigen Extrapolation physikalische Bedeutung zugeschrieben werden darf. Immerhin ist anzunehmen, daß W_0 ein brauchbares Vergleichsmaß für die Kohäsionsenergie zwischen den Molekeln der verschiedenen Stoffe darstellt. Wir möchten im folgenden einige Bemerkungen über die tiefere Bedeutung des kritischen Parameters anschließen, der ja nach Gl. (5) aufs engste mit dem fundamentalen Verhältnis W_0/RT_k verknüpft ist.

Schon im Jahre 1921 wies A. Byk¹⁰⁾ nachdrücklich darauf hin, daß die Existenz des Planckschen Wirkungsquantums dem ursprünglichen Korrespondenzprinzip grundsätzlich widerspricht, und er glaubte, dessen Unstimmigkeiten durch eine „Quantentheorie der übereinstimmenden Zustände“ beheben zu können. Heute weiß man¹¹⁾, daß diese Deutung nur für die niedrigst siedenden Stoffe (He, H₂, vielleicht noch Ne und CH₄) eine Rolle spielt, deren Nullpunktsenergie den Wert der Verdampfungsentropie (oder von W_0/RT_k) merklich beeinflussen muß. Für die Gruppe der schweren Edelgase (Ar, Kr und X) gilt jedoch das einfache Korrespondenzgesetz, da ihre kritischen Parameter übereinstimmen ($\alpha_k = 5,80$). Daher wird nach Gl. (5) auch W_0/RT_k gleich, was nur möglich ist, wenn die Nullpunktsenergie bei diesen Stoffen bereits vernachlässigt werden kann.

Vielfach wurde auch versucht⁹⁾, aus den Werten der Verdampfungsentropie auf den Ordnungszustand der Molekeln in der Flüssigkeit zu schließen, d. h. die Abweichungen vom Korrespondenzprinzip durch Unterschiede in der Orientierung der Molekeln oder dergl. zu erklären. Wir sind der Ansicht, daß auch diese Deutung nur in einzelnen Fällen (bei „assoziierenden Stoffen“) zutrifft, und daß derartige Schlüsse auf den Ordnungszustand verfehlt sind, solange man die wesentliche Ursache für die Abweichungen nicht berücksichtigt.

Das Korrespondenztheorem läßt sich theoretisch ableiten¹²⁾, wenn die zu vergleichenden Molekelarten ein kugelsymmetrisches Potentialfeld besitzen, dessen Kurven (potentielle Energie einer Molekel in Abhängigkeit vom Abstand ihres Mittelpunktes von dem einer zweiten Molekel) durch Änderung des Energie- und des Längenmaßstabes miteinander zur Deckung gebracht werden können. Wie Bild 3 zeigt, kann man keineswegs erwarten, daß diese letzte Voraussetzung auch nur annähernd allgemein zutreffen wird. Denn wenn man durch Maßstabsänderung die Minima der Potentialkurven auf denselben Punkt gebracht hat, wird man bei der großen Vielfalt der Molekeln noch sehr verschiedene Kurven erhalten. Nach unserer Auffassung bilden nun diese Potentialkurven angenähert eine einparametrische Schar, als deren Parameter α_k angesehen werden kann. Daraus folgt, daß α_k in erster Linie mit der Form der Potentialfunktion, nicht aber mit der

Orientierung der Molekeln zusammenhängt. Wir glauben vielmehr (in Anlehnung an Gedankengänge von A. Eucken¹³⁾, daß das insgesamt doch recht einheitliche Verhalten so verschiedenartiger Substanzen nur durch die

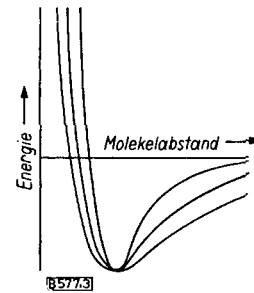


Bild 3. Reduzierte Potentialkurven normaler Substanzen

Annahme erklärt werden kann, daß durch praktisch ungehemmte Rotation der Molekeln im allgemeinen eine Kraftwirkung zustande kommt, die sich angenähert durch ein kugelsymmetrisches Potentialfeld beschreiben läßt. Stoffe, bei denen dies nicht zutrifft, werden sich in ihren thermischen Eigenschaften auch den Kurvenscharen unseres erweiterten Theorems nicht einfügen und sind daher als „assoziierend“ von unseren Betrachtungen auszuschließen. (Diese Bezeichnung ist daher nicht unbedingt wörtlich im Sinne einer Bildung von Komplexen aus mehreren Molekeln zu verstehen.) Nach der Größe der Verdampfungsentropie (vgl. Tab. 5) beurteilt, hätte man in flüssigem Schwefeldioxyd beispielsweise einen hohen Ordnungszustand anzunehmen. Wir möchten dagegen auf Grund der Tatsache, daß sich diese Substanz dem erweiterten Theorem einfügt, trotz des hohen Dipolmomentes auf einen durch freie Rotation der Molekeln bedingten Zustand normaler Ordnung (Unordnung) schließen und den hohen Wert der Verdampfungsentropie lediglich durch die bei so kleinen Molekeln im allgemeinen nicht zu erwartende Form der Potentialkurve erklären, die natürlich durch das Dipolmoment wesentlich mitbedingt ist. Obwohl die Brauchbarkeit unserer Formeln und Tabellen von der Richtigkeit dieser Auffassung nicht abhängt, hielten wir es doch für zweckmäßig, kurz darauf einzugehen, da es gerade auch für die praktische Anwendung eines Rechenverfahrens von Wert ist, wenn man von dessen tieferer Bedeutung eine Vorstellung besitzt.

Eingeg. 28. Juli 1954 [B 577]

Literatur

- 1) S. Young, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 12, 374 [1910].
- 2) L. Riedel, Z. ges. Kälte-Ind. 46, 22 [1939].
- 3) J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. New York/Amsterdam/London/Brüssel 1950.
- 4) K. A. Kobe u. R. E. Lynn jr., Chem. Rev. 52, 117 [1953].
- 5) Kältemaschinen-Regel 4. Aufl. S. 29 u. 37, Verlag C. F. Müller, Karlsruhe 1950.
- 6) P. Pfaff, Forsch. Ing.-Wes. 11, 125 u. 188 [1940].
- 7) K. Jellinek: Lehrb. d. physik. Chemie, 2. Aufl. Stuttgart 1928, B. I, S. 890.
- 8) J. H. Hildebrandt, J. Amer. chem. Soc. 37, 970 [1915].
- 9) L. A. K. Staveley u. W. I. Tupman, J. Chem. Soc. [London] 1950, S. 3597.
- 10) A. Byk, Ann. Physik, 4. F., 66, 157 [1921].
- 11) K. Wohl, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 807 (1931).
- 12) K. S. Pitzer, J. Chem. Physics 7, 583 [1939].
- 13) A. Eucken: Lehrb. d. Chem. Physik, 3. Aufl., II. Bd, S. 240, Leipzig 1948.

Berichtigung

In meinem Aufsatz „Konstruktive Merkmale von Anlagen der Erdölindustrie in den USA“, diese Ztschr. 26, 593/98 [1954] muß es auf Seite 594, 1. Sp., Z. 11 v. o.

0,7 atü (statt 0,7 ata)

heißen.

R. Söhngen