

4.) Wasser und wäßrige Lösungen zeigen eine verhältnismäßig steile Temperaturfunktion der Viskosität. Versuche zeigten jedoch bei einem extrem gewählten Raumtemperaturunterschied von 14 °C einen Fehler von rd. 40%. Es ist anzunehmen, daß die bei tieferer Temperatur sicher kleinere Auslaufgeschwindigkeit durch die Volumenkontraktion teilweise ausgeglichen wird. Jedenfalls braucht dieser Faktor bei möglichen Tagesschwankungen der Raumtemperatur nicht besonders berücksichtigt zu werden. Auch hier gibt die Zusatz-Eichung eine sichere Beseitigung des Fehlers.

5.) Eine Diffusion (Methode a) der zu titrierenden Substanz in die Kapillare findet nicht statt, wie aus zahlreichen Untersuchungen mit Farbstoffen und niederschlagbildenden Systemen (z. B.: Cl/Ag) hervorging.

Durch Beachtung bzw. Ausschaltung der der Apparatur eigenen Fehlermöglichkeiten ist die Präzision der automatischen Titration die gleiche wie bei der Handapparatur, und es gelten im übrigen für beide Verfahren die gleichen Kriterien zur Erlangung der gewünschten Genauigkeit.

Die Fehlergrenze ist maximal  $\pm 1\%$ , liegt aber bei entsprechender Arbeitsweise meist darunter. Damit die

Fehlergrenze der Volumenablesung (Punkte-zählung) in der gleichen Größenordnung bleibt, muß die Probeneinwaage so gewählt werden, daß die Titrationskurve vom Beginn bis zum Äquivalenzpunkt rd. 50 bis 60 Punkte aufweist, da die Ablesegenauigkeit mindestens 0,5 Zeitintervalle beträgt.

Die Kapillaren werden auf eine Auslaufgeschwindigkeit von 0,01 bis 0,02 cm<sup>3</sup>/Punktäquivalent (= 30 s Zeitintervall) eingestellt. Bei 50 Punkten entspricht dies 0,5 bis 1 cm<sup>3</sup> Titrierflüssigkeit. Bei einer etwa notwendigen Mikrotitration unter Verwendung von rd. n/100 Titrierlösung entspricht dies  $0,5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1,0 \cdot 10^{-6}$  g Äquivalenten. Bei Substanzen mit Äquivalentgewichten von 50 bis 200 genügen demnach Einwaagen von 250  $\gamma$  bis 2 mg.

Bei normalen Routine-Untersuchungen (mit n/10- bzw. n/1-Lösungen) haben sich durchschnittliche Einwaagen von rd. 50 bis 70 mg zur Erreichung größter Genauigkeit und einer ausgeprägten Titrationsstufe als ausreichend erwiesen.

Eingeg. 18. Januar 1955 [B 613]

# Kompressibilität, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand

## Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil IV\*)

Von Prof. Dr. L. RIEDEL

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

Durch Einführung des stoffspezifischen „kritischen Parameters“, der zweckmäßigerweise aus der Dampfdruckkurve bestimmt wird, läßt sich das Korrespondenzprinzip zu einem vielseitig verwendbaren Hilfsmittel zur Abschätzung unbekannter thermischer Eigenschaften erweitern. Es wird gezeigt, daß dieser Gedanke auch für die Kompressibilität, die Oberflächenspannung und (angenähert) für die Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand zu brauchbaren Ergebnissen führt. Auf Grund vorliegender Meßwerte werden Diagramme, Formeln und Tabellen angegeben, die bei Kenntnis der kritischen Daten eines Stoffes die Berechnung dieser Eigenschaften in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ermöglichen. Ausgehend von den für die Oberflächenspannung gefundenen Gleichungen werden die Gültigkeitsgrenzen einiger damit zusammenhängender Gesetzmäßigkeiten diskutiert.

### Die Kompressibilität im flüssigen Zustand

Wenn man die isotherme Kompressibilität  $\chi$  mit dem kritischen Druck  $p_k$  multipliziert, so erhält man eine dimensionslose Größe

$$p_k \chi = - \frac{p_k}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (1),$$

die nach dem erweiterten Korrespondenzprinzip eine universelle Funktion der reduzierten Zustandsgrößen  $\vartheta = T/T_k$  und  $\pi = p/p_k$  sowie des kritischen Parameters  $\alpha_k$  sein sollte. Beschränkt man sich auf kleine Drücke und bezeichnet man den Grenzwert der Kompressibilität für  $p = 0$  mit  $\chi_0$ , so sollte sich beim Auftragen von  $p_k \chi_0$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$  für verschiedene Stoffe (ebenso wie für die reduzierte Sättigungsdichte, Teil II) eine einfache Kurvenschar mit dem Parameter  $\alpha_k$  ergeben.

Bild 1 zeigt, daß dies tatsächlich in gewissen Grenzen der Fall ist. Die Lage der Kurven für die einzelnen Stoffe innerhalb der Schar entspricht im allgemeinen dem Wert des kritischen Parameters. Chloroform (Kurve B) scheint allerdings eine Ausnahme zu bilden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das Zahlenmaterial<sup>1)</sup> für die Kompressibilität sehr spärlich und widerspruchsvoll ist. Messungen an kondensierten Gasen insbesondere scheinen völlig zu

\*) Teil I, II und III: Diese Ztschr. 26, 83, 259 u. 679 [1954].

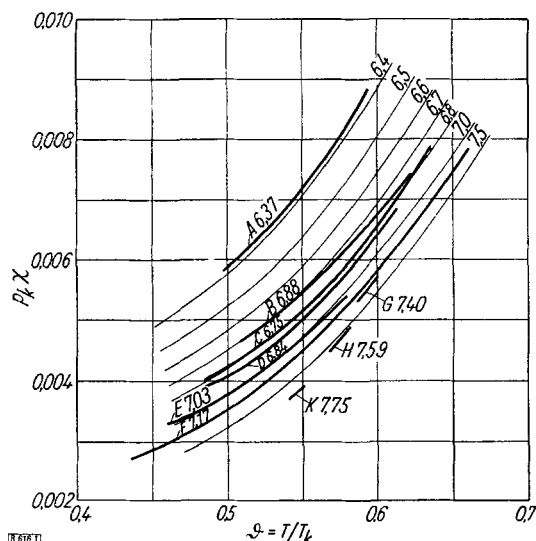


Bild 1.  $p_k \chi$  in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $\vartheta$   
A Schwefelkohlenstoff, B Chloroform, C Tetrachlorkohlenstoff,  
D Benzol, E Chlorbenzol, F Diäthyläther, G Methylacetat,  
H Äthylacetat, K n-Propylacetat

fehlen, weshalb die Lage der Kurven für kleine kritische Parameter einstweilen noch unbekannt bleibt. Daher haben wir uns damit begnügt, in Bild 1 den ungefähren Verlauf der Kurven für runde  $\alpha_k$ -Werte anzuzeigen.

Man kann mit Hilfe dieser Darstellung bei bekannten kritischen Daten die Kompressibilität der Flüssigkeit für kleine Drucke bestimmen oder auch, falls  $T_k$  und  $\chi_0$  bekannt sind, den kritischen Druck des betreffenden Stoffes (allerdings im allgemeinen nur ziemlich ungenau) abschätzen.

### Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Obwohl sich die Oberflächenspannung nicht streng aus der thermischen Zustandsgleichung ableiten läßt, so hängt sie doch auch von den zwischenmolekularen Kräften ab, weshalb man erwarten darf, daß das erweiterte Korrespondenzprinzip auch in diesem Falle zu brauchbaren Ergebnissen führen wird. Wegen der einseitigen Beanspruchung der Oberflächenmolekeln wird man allerdings von vornherein mit Abweichungen insbesondere bei langgestreckten Molekeln oder solchen mit großem Dipolmoment rechnen müssen, bei denen eine Ausrichtung an der Oberfläche wahrscheinlich ist.

Zur Darstellung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma$  von der reduzierten Temperatur  $\vartheta$  hat sich folgender Ansatz bewährt:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \vartheta)^x \quad (2)$$

Darin stellt  $\sigma_0$  den (unter Annahme der Gültigkeit dieser Formel) extrapolierten Grenzwert der Oberflächenspannung am absoluten Nullpunkt dar. Der Exponent  $x$  (der nach unserem erweiterten Theorem noch von  $\alpha_k$  abhängen darf) kann nach Guggenheim<sup>2)</sup> universell zu  $x = 11/9 = 1,222 \dots$  angenommen werden. Die vorzügliche Konstanz der damit berechneten  $\sigma_0$ -Werte für Stickstoff ( $\alpha_k = 6,00$ ) und n-Octan ( $\alpha_k = 7,75$ ) in Tab. 1 beweist, daß diese Annahme tatsächlich, jedenfalls für nicht zu hohe reduzierte Temperaturen, gerechtfertigt ist. Für Schwefeldioxyd (und andere Dipolmolekeln) steigt  $\sigma_0$  dagegen mit zunehmender Temperatur systematisch an, weshalb die folgenden Überlegungen in solchen Fällen nur mit Vorsicht anzuwenden sind.

Zur Erleichterung der Anwendung von Gl. (2) wird der Temperaturfaktor in Tab. 2 für runde Werte von  $\vartheta$  in dem hauptsächlich interessierenden Temperaturbereich zahlenmäßig wiedergegeben. Wenn für einen Stoff die kritische Temperatur und ein Wert der Oberflächenspannung bekannt sind, so kann man mit Hilfe dieser Tabelle die Oberflächenspannung bei beliebigen Temperaturen ermitteln.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung<sup>1)</sup> nach Gl. (2)

Substanz	T [°K]	$\sigma$ [dyn/cm]	$\vartheta$	$\sigma_0$ [dyn/cm]
Stickstoff	70,0	10,53	0,555	28,3
	80,0	8,27	0,634	28,3
	90,0	6,16	0,714	28,4
n-Octan	283,2	22,73	0,497	52,6
	323,2	18,82	0,568	52,5
	359,2	15,59	0,631	52,7
Schwefeldioxyd	222,6	37,2	0,517	90,5
	278,2	25,58	0,646	91,0
	323,2	16,85	0,750	91,9

Tabelle 2.  $\sigma/\sigma_0 = (1 - \vartheta)^{11/9}$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$

$\vartheta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,40	0,536	0,525	0,514	0,503	0,492	0,482	0,471	0,460	0,450	0,439	0,429
0,50	0,429	0,418	0,408	0,397	0,387	0,377	0,367	0,357	0,346	0,336	0,326
0,60	0,326	0,316	0,307	0,297	0,287	0,277	0,268	0,258	0,248	0,239	0,230
0,70	0,230	0,220	0,211	0,202	0,193	0,184	0,175	0,166	0,157	0,148	0,140

### Der Zusammenhang der Oberflächenspannung mit den kritischen Größen

Multipliziert man  $\sigma_0$  mit der Fläche  $V_0^{2/3}$  (wobei  $V_0 = M/\gamma_0$  das mit Hilfe von Teil II, Tab. 1 zu berechnende Molvolumen am absoluten Nullpunkt darstellt), so erhält man (bis auf einen universellen Faktor) die molare Oberflächenarbeit am absoluten Nullpunkt, die nach dem einfachen Korrespondenzprinzip der kritischen Temperatur proportional sein sollte. Demgegenüber dürfen wir nach dem erweiterten Theorem erwarten, daß der Ausdruck  $\sigma_0 V_0^{2/3}/T_k$  noch vom kritischen Parameter  $\alpha_k$  abhängen wird. Bild 2 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist und daß man für zahlreiche normale Stoffe folgenden linearen Zusammenhang annehmen darf:

$$\sigma_0 V_0^{2/3}/T_k = 2,15 + 0,24 (\alpha_k - 7) \quad (3)$$

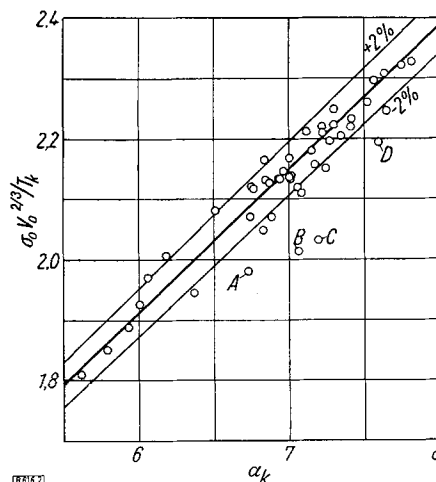


Bild 2.  $\sigma_0 V_0^{2/3}/T_k$  in Abhängigkeit vom kritischen Parameter  $\alpha_k$   
A Äthylchlorid, B Methylformiat, C Äthylformiat, D Äthylacetat

Auch hier muß man jedoch, insbesondere bei Dipolmolekeln, mit stärkeren Abweichungen rechnen.

Bei Kenntnis der kritischen Daten eines Stoffes läßt sich mit Hilfe von Gl. (2) und (3) die Oberflächenspannung bei beliebigen Temperaturen mit einer für technische Zwecke im allgemeinen ausreichenden Genauigkeit abschätzen, wie folgendes Beispiel zeigt.

Für die Kältemittel  $CF_2Cl_2$  und  $CF_3Cl$  mit  $T_k = 384,7$  (bzw. 301,9) °K;  $V_0 = 57,9$  (48,8)  $cm^3/mol$  und  $\alpha_k = 6,66$  (6,65) erhält man nach Gl. (3) zunächst:  $\sigma_0 = 53,1$  (46,7) dyn/cm und damit weiter mittels Tab. 2 die in der 5. Spalte von Tab. 3 wiedergegebenen Werte für die Oberflächenspannung, die bei  $CF_2Cl_2$  mit den in der 4. Spalte angeführten Meßwerten befriedigend

Tabelle 3. Gemessene und berechnete Werte der Oberflächenspannung

Substanz	t [°C]	$\vartheta$	Oberflächenspannung $\sigma$ [dyn/cm]		
			gemessen	ber. n. Gl. (3)	ber. aus Parachor <sup>3)</sup>
$CF_2Cl_2$	-30	0,632	—	15,6	16,6
	0	0,710	11,7	11,7	12,4
	+30	0,788	8,1	8,0	8,5
$CF_3Cl$	-30	0,806	—	6,3	7,0
	0	0,905	—	2,6	2,7

übereinstimmen. Die 6. Spalte enthält die von R. Plank<sup>3)</sup> mit Hilfe des Parachors berechneten Werte, die etwas größere Abweichungen zeigen, was nicht überraschend ist, da sich der Parachor ebenso wie das Nullpunktvolumen für derartige Halogenide nicht streng additiv verhält.

## Der vereinfachte Parachor

Die Gleichungen (2) und (3) enthalten alles, was sich vom Standpunkt des erweiterten Korrespondenzprinzips über die Oberflächenspannung sagen läßt. Zusammen mit den in Teil II gegebenen Volumenbeziehungen bieten sie die Möglichkeit, zu einigen empirischen Regeln Stellung zu nehmen, deren einheitliche Deutung bisher nicht möglich war. In diesem Zusammenhang soll zunächst der vereinfachte Parachor  $P = V\sigma^{1/4}$  betrachtet werden, den man erhält, wenn man in der Definitionsgleichung des Parachors nach *Sudgen*<sup>4)</sup> (Gl. (6)) die Dampfdichte  $\gamma''$  gegenüber der Flüssigkeitsdichte vernachlässigt und das Molvolumen der Flüssigkeit im Sättigungszustand mit  $V = M/\gamma'$  bezeichnet. Diese Größe ist bekanntlich bei nicht zu hohen reduzierten Temperaturen weitgehend temperaturunabhängig und läßt sich bei chemischen Verbindungen im allgemeinen mit beträchtlicher Genauigkeit additiv aus Atom- und Bindungswerten berechnen.

Nach Teil II, Tab. 1, ist das Verhältnis  $V/V_0$  des Flüssigkeitsvolumens zu seinem Wert am absoluten Nullpunkt bei nicht zu hohen reduzierten Temperaturen, ebenso wie  $\sigma/\sigma_0$  nach Gl. (2), nur von  $\vartheta$ , nicht aber von  $\alpha_k$  abhängig. Es ist daher nicht überraschend, daß sich durch Multiplikation von  $V/V_0$  mit einer geeigneten Funktion von  $\sigma/\sigma_0$  eine für beliebige Stoffe in gewissen Grenzen temperaturunabhängige Größe bilden läßt. Mit Gl. (2) erhält man für den Parachor folgende Beziehung:

$$P = V\sigma^{1/4} = A \cdot V_0\sigma_0^{1/4} \text{ mit } A = (1-\vartheta)^{11/36} \cdot V/V_0 \quad (4)$$

Der Faktor  $A$  läßt sich mit Hilfe von Teil II, Tab. 1, leicht für verschiedene reduzierte Temperaturen berechnen. Er kann, wie Tab. 4 zeigt, in einem gewissen Temperaturbereich tatsächlich als nahezu konstant angesehen werden. Damit erhält man das einfache Ergebnis:

$$P = 1,033 \cdot V_0\sigma_0^{1/4} \text{ für } 0,35 \leq \vartheta \leq 0,70 \quad (5)$$

Tabelle 4.  $A = (1-\vartheta)^{11/36} \cdot V/V_0$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$

$\vartheta$	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
A	1,030	1,033	1,035	1,035	1,034	1,032	1,027	1,020	1,005

Der Parachor ist also gerade in dem für die praktische Anwendung besonders wichtigen Gebiet temperaturunabhängig und mit einem universellen Faktor dem Produkt  $V_0\sigma_0^{1/4}$  proportional. Da  $\sigma_0$  im allgemeinen von Stoff zu Stoff nur verhältnismäßig wenig variiert und der Einfluß dieser Änderungen auf  $P$  durch den kleinen Exponenten stark vermindert wird, läßt sich die Additivität von  $P$  durch die des Nullpunktsvolumens (vgl. Teil II) erklären. Wir kommen daher — in naher Übereinstimmung mit *A. Eucken*<sup>5)</sup> — zu dem Ergebnis, daß dem Parachor keine einfache physikalische Bedeutung zuzuschreiben ist. Er stellt lediglich eine zweckmäßige Kombination zweier temperaturabhängiger, jedoch (was sehr wesentlich ist!) nicht  $\alpha_k$ -abhängiger Größen zu einer in einem gewissen Bereich praktisch konstanten Funktion dar, die sich wegen des stark überwiegenden Faktors  $V_0$  angenähert additiv verhält.

## Der Parachor nach Sudgen

Man erkennt sofort, daß die Berücksichtigung der Dampfdichte  $\gamma''$  neben  $\gamma'$  in der ursprünglichen Definitionsgleichung für den Parachor:

$$P' = M\sigma^{1/4}/(\gamma' - \gamma'') \quad (6)$$

dem Abfall des Faktors  $A$  in Tab. 4 bei hohen reduzierten Temperaturen entgegenwirkt. Es bereitet keine Schwierigkeiten, den neuen Faktor  $A' = P'/V_0\sigma_0^{1/4}$  mit Hilfe von Teil III, Tab. 1, als Funktion von  $\vartheta$  und  $\alpha_k$  (da  $\gamma''/\gamma_0$  stark vom kritischen Parameter abhängig!) zu berechnen. Das Ergebnis, Tab. 5, scheint eindeutig gegen die Verwendung von  $P'$  zu sprechen. Die bessere Konstanz von  $A'$  für  $\alpha_k = 8$  (verglichen mit  $A$  nach Tab. 4) wird aufgewogen durch einen deutlichen Anstieg für  $\alpha_k = 6$  schon im Bereiche niedriger reduzierter Temperaturen. Durch die  $\alpha_k$ -Abhän-

Tabelle 5.  $A' = (1-\vartheta)^{11/36} \gamma_0/(\gamma' - \gamma'')$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$  und  $\alpha_k$

$\vartheta$	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
$\alpha_k = 6$	1,030	1,037	1,040	1,045	1,056	1,083	1,112
7	1,030	1,035	1,036	1,038	1,040	1,051	1,074
8	1,030	1,035	1,035	1,033	1,034	1,035	1,048

gigkeit von  $A'$  wird auch die physikalische Deutung von  $P'$  wesentlich erschwert, abgesehen davon, daß sich die Dichtedifferenz  $\gamma' - \gamma''$  von vornherein in keiner Weise mit einer einfachen molekularen Größe in Verbindung bringen läßt. Auf Grund dieser Überlegungen möchten wir anregen, den Parachor allgemein in der einfachen Form (mit  $\gamma'' = 0$ ) zu definieren und seine Anwendung von vornherein auf den praktisch allein wichtigen Temperaturbereich unterhalb  $\vartheta = 0,7$  zu beschränken. Zur Berechnung von Oberflächenspannungen in der Nähe des kritischen Punktes empfiehlt es sich, auf alle Fälle von Gl. (2) auszugehen, denn in diesem Gebiet kann auch  $P'$  nicht als konstant angesehen werden.

## Beziehungen zwischen dem Parachor und den kritischen Daten

Mit Hilfe der Gleichungen (2), (3) und (5) lassen sich in Verbindung mit den Gleichungen für  $\gamma_k/\gamma_0$  (Teil II, Gl. (2)) und für den kritischen Koeffizienten (Teil III, Gl. (1)) zahlreiche Beziehungen zwischen dem Parachor und den kritischen oder den Nullpunktsgrößen aufstellen. Davon sollen hier nur zwei Gleichungen angeführt werden, die wegen ihrer Einfachheit auch für praktische Abschätzungen von Wert sein dürften.

Wenn man aus Gl. (3), (5) und Teil II, Gl. (2) die Nullpunktsgrößen  $\sigma_0$  und  $V_0$  eliminiert, erhält man folgende interessante Beziehung für das kritische Molvolumen:

$$V_k = C P^{1,2} / T_k^{0,8} \quad (7)$$

Darin nimmt der noch vom kritischen Parameter abhängige Faktor  $C$  für  $\alpha_k = 6; 7$  und  $8$  folgende, nahezu übereinstimmende Werte an:  $C = 2,84; 2,89$  und  $2,95$ . Man kann Gl. (7) zur Berechnung des kritischen Volumens aus dem Parachor verwenden, wie folgendes Beispiel zeigt. Dabei braucht  $\alpha_k$  nur ganz roh abgeschätzt zu werden.

Die Oberflächenspannung von  $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$  wurde bei  $15^\circ\text{C}$  zu  $\sigma = 25,32$  dyn/cm gemessen<sup>1)</sup>. Mit der Dichte  $\gamma = 1,1835$  g/cm<sup>3</sup> für dieselbe Temperatur und dem Molekulargewicht  $M=98,97$  erhält man zunächst den Parachor  $P=M\sigma^{1/4}/\gamma=187,6$ . Die kritische Temperatur beträgt  $523^\circ\text{K}$ , während  $\alpha_k$  in der Nähe von  $7$  liegt, so daß  $C = 2,89$  gesetzt werden kann. Damit ergibt sich nach Gl. (7) schließlich:  $V_k = 236,2$  cm<sup>3</sup>/mol und  $\gamma_k = 0,419$  g/cm<sup>3</sup> in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Meßergebnis.

Die in Gl. (7) ausgedrückte Beziehung wurde überraschenderweise bereits 1944 von *R. Herzog*<sup>6)</sup> auf Grund von Dimensionsbetrachtungen abgeleitet. Der Faktor  $C$  ergab sich empirisch für Normalstoffe zu  $2,92$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem von uns berechneten mittleren Wert für  $\alpha_k = 7$ . Aber erst unsere Überlegungen dürften die einheitliche Basis für die Ableitung solcher Formeln und die Diskussion ihres Gültigkeitsbereiches bieten. Dimensionsbetrachtungen allein genügen nicht, da dimensionslose Größen stets noch von  $\alpha_k$  abhängen können.

In ähnlicher Weise erhält man durch Kombination von Gl. (3) mit Teil II, Gl. (2) und Teil III, Gl. (1) folgende etwas kompliziertere Beziehung, in der jedoch der ursprünglich ebenfalls von  $\alpha_k$  abhängige Faktor mit einer Genauigkeit von etwa 1% konstant gesetzt werden kann:

$$\sigma_0 V_0^{2/3} P_k = 12,5 T_k^2 \quad (8)$$

Damit lassen sich brauchbare Werte für den kritischen Druck abschätzen, wenn  $T_k$  und je ein Meßwert für  $\sigma$  und  $\gamma$  gegeben sind.

Für Anisol mit  $M = 108,13$  und  $T_k = 641,7^\circ\text{K}$  wurde  $\gamma = 0,994$  g/cm<sup>3</sup> und  $\sigma = 35,45$  dyn/cm bei  $20^\circ\text{C}$  (entsprechend  $\vartheta=0,457$ ) gemessen<sup>1)</sup>. Teil II, Tab. 1 liefert hierzu  $\gamma/\gamma_0=0,804$ ,

woraus  $\gamma_0 = 1,236 \text{ g/cm}^3$  und  $V_0 = M/\gamma_0 = 87,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Ganz analog ergibt Tab. 2 zunächst  $\sigma/\sigma_0 = 0,474$ , woraus  $\sigma_0 = 74,8 \text{ dyn/cm}$  folgt. Damit erhält man nach Gl. (8) für den kritischen Druck  $p_k = 39,8 \text{ Atm}$ , gegenüber einem Meßwert von  $41,2 \text{ Atm}$ . Wenn keine Oberflächenspannungsmessungen vorliegen, kann man  $\sigma_0$  selbstverständlich auch mittels Gl. (5) aus dem additiv berechneten Parachor bestimmen.

### Die Regel von Eötvös

Nach Eötvös<sup>7)</sup> nimmt die molekulare Oberflächenarbeit  $\sigma V^{2/3}$  mit steigender Temperatur linear ab, und ihr negativer Temperaturkoeffizient  $k_\sigma$  (Gl. (9)) hat für normale Flüssigkeiten einen angenähert universellen Wert von etwa  $2,1 \text{ erg/grad}$ . Da erfahrungsgemäß auch bei normalen Stoffen gewisse Abweichungen von diesem Wert auftreten, schien es nicht uninteressant, zu untersuchen, wieweit diese Regel durch unsere Gleichungen bestätigt wird. Durch Einführung reduzierter Größen ergibt sich zunächst:

$$k_\sigma = - \frac{d(\sigma V^{2/3})}{dT} = - \frac{\sigma_0 V_0^{2/3}}{T_k} \cdot \frac{dF}{d\vartheta} \text{ mit } F = \frac{\sigma}{\sigma_0} \cdot \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \quad (9).$$

Die Ableitung  $dF/d\vartheta$  erhält man am einfachsten als Differenzenquotient, indem man zunächst  $F$  für runde reduzierte Temperaturen mittels Gl. (2), sowie Teil II, Gl. (1) und (2) berechnet und dann die Differenzen  $\Delta F$  durch die entsprechenden Werte von  $\Delta\vartheta$  dividiert. Tab. 6 zeigt, daß  $dF/d\vartheta$  (und damit  $k_\sigma$ ) tatsächlich auf etwa  $\pm 1\%$  genau

Tabelle 6.  $F = \sigma V^{2/3}/\sigma_0 V_0^{2/3}$  und  $\Delta F/\Delta\vartheta$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$

$\vartheta$	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
$F$	0,6067	0,5050	0,4023	0,2987	0,1949	0,0922	0,0000
$\Delta F/\Delta\vartheta$	1,017	1,027	1,036	1,038	1,027	0,922	

gleich dem konstanten Wert 1,027 gesetzt werden kann, wenn man von dem Gebiet über  $\vartheta = 0,9$  absieht. Damit wird nach Gl. (9) und (3):

$$k_\sigma = 1,027 [2,15 + 0,24 (\alpha_k - 7)] = 2,21 + 0,246 (\alpha_k - 7) \quad (10).$$

Die Eötvössche Größe hängt also tatsächlich praktisch nicht von der Temperatur, dagegen noch merklich vom kritischen Parameter ab, wodurch der überwiegende Teil der Streuung der empirischen Werte quantitativ faßbar wird. Tab. 7 enthält zusammengehörige Meßergebnisse für die Oberflächenspannung und die Dichte einiger Stoffe<sup>1)</sup> und die daraus berechneten Werte für  $k_\sigma$  sowie darunter

Tabelle 7. Berechnung von  $k_\sigma$  aus Meßwerten<sup>1)</sup> und nach Gl. (10)

Substanz	Sauerstoff	Tetrachlorkohlenstoff	n-Hexan
$t$ [°C]	-203,2 — 183,2	0 50	0 40
$\gamma$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,241 1,147	1,633 1,536	0,6770 0,6406
$\sigma$ [dyn/cm]	18,35 13,23	29,38 23,22	20,52 16,35
$k_\sigma$	1,92	2,15	2,25
$k_\sigma$ nach Gl. (10)	1,94	2,14	2,27

die mittels Gl. (10) berechneten Werte. Daraus geht hervor, daß  $k_\sigma$  tatsächlich auch für normale Stoffe beträchtlich variiert und daß unsere Gleichung den Meßergebnissen befriedigend gerecht wird. Man darf daher auch aus dieser Größe nur dann auf Assoziation oder Orientierungseffekte schließen, wenn sich für einen Stoff merkliche Abweichungen von Gl. (10) ergeben.

### Oberflächenenthalpie und Verdampfungswärme

Über das Verhältnis  $Y = W_i/H_\sigma$  der inneren Verdampfungswärme zur Oberflächenenthalpie liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor, die anscheinend jedoch zu keinem übersichtlichen Gesamtergebnis geführt haben. Wir dürfen erwarten, daß unsere Gleichungen klare Aussagen über die Abhängigkeit dieser dimensionslosen Größe von

der reduzierten Temperatur und dem kritischen Parameter liefern werden.

$W_i$  läßt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung durch die gesamte Verdampfungswärme  $W$  und die logarithmische Ableitung der Dampfdruckkurve  $\alpha = d \ln p/d \ln T$  ausdrücken:  $W_i = W (\alpha - 1)/\alpha$ , wobei diese beiden Größen aus Teil III, Tab. 2 und 3, entnommen werden können.

Für die molare Oberflächenenthalpie ergibt sich<sup>3)</sup>  $H_\sigma = h_\sigma V^{2/3} N^{1/3}$ , worin  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  die Loschmidtsche Zahl und  $V$  das (aus Teil II, Tab. 1, zu entnehmende) Molvolumen der Flüssigkeit bezeichnen, während die auf  $1 \text{ cm}^2$  bezogene Enthalpie  $h_\sigma = \sigma - T d\sigma/dT$  mittels Gl. (2) und (3) zu berechnen ist. Wir verzichten auf die Wiedergabe der so entstehenden, etwas umständlichen Endformel und bringen in Tab. 8 gleich das Ergebnis der Berechnung von  $Y$  für einige runde Werte von  $\vartheta$  und  $\alpha_k$ .

Tabelle 8.  $Y = W_i/H_\sigma$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$  und  $\alpha_k$

$\vartheta$	0,0	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\alpha_k = 6$	3,50	2,63	2,42	2,18	1,91	1,62	1,29
7	4,49	3,17	2,89	2,59	2,25	1,87	1,45
8	5,28	3,61	3,25	2,90	2,53	2,08	1,58

Daraus folgt, daß sich  $Y$  sowohl mit  $\vartheta$  als auch mit  $\alpha_k$  beträchtlich ändert. Ein Vergleich der Werte für verschiedene Stoffe sollte daher stets bei gleichen reduzierten Temperaturen erfolgen. Man darf ferner aus einer Verschiedenheit der  $Y$ -Werte zweier Stoffe nicht ohne weiteres auf Unterschiede in der Orientierung der Molekeln an der Oberfläche schließen. Denn die Abhängigkeit vom kritischen Parameter bedeutet ja, daß  $Y$  bereits von der Form der reduzierten Potentialfunktion beeinflusst wird. Diese Folgerung steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen<sup>5)</sup>, nach denen  $Y$  um so kleinere Werte annehmen muß, je größer die Reichweite der zwischenmolekularen Anziehungskräfte ist, da die auf den Molekeldurchmesser reduzierte Reichweite (wie Teil III, Bild 3, erkennen läßt) unmittelbar mit der Form der Potentialfunktion zusammenhängt.

Auf Grund gewisser einfacher Vorstellungen hat man geschlossen<sup>8)</sup>, daß  $Y$  für nicht assoziierende Flüssigkeiten Werte zwischen 3 und 4 annehmen sollte, wobei die Erfahrung diese Folgerung zu bestätigen schien. Nach Tab. 8, die erst einen klaren Gesamtüberblick liefert, läßt sich diese Behauptung wohl kaum aufrecht erhalten. Auch wenn man den Einfluß der Wärmebewegung durch Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt ausschaltet (Tab. 8, Spalte 2), läßt sich eine Bevorzugung gewisser Zahlenwerte für  $Y$  nicht erkennen. Die z. T. weit über 4 hinausgehenden Werte werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei großen Molekeln praktisch nur die außen liegenden Atome an der zwischenmolekularen Wechselwirkung beteiligt sind, wodurch die Reichweite der Attraktionskräfte, bezogen auf den Molekeldurchmesser, sehr klein werden kann. Wenn man auch die für  $\vartheta = 0$  angegebenen Größen nur als Näherungswerte ansehen darf, so geht aus dieser Betrachtung doch klar hervor, daß eine fruchtbare Diskussion solcher Fragen unbedingt die Berücksichtigung des kritischen Parameters (oder einer damit unmittelbar zusammenhängenden Größe) voraussetzt.

### Die Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand

Eine umfangreiche Untersuchung des Verfassers<sup>9)</sup> über die an der Wärmeübertragung in Flüssigkeiten beteiligten molekularen Energieanteile führte zu der (später auch in etwas abweichender Formulierung von anderer Seite<sup>10)</sup> begründeten Erkenntnis, daß von den inneren Freiheitsgraden nur die (mehr oder weniger gehemmten) inneren Rotationen (bzw. die weichen Torsionsschwingungen) des Gerüsts der Kohlenstoff-Atome (bei Äthern auch der Sauerstoff-Atome) von langkettigen Molekeln an der Wärme-

leitung beteiligt sind. Bei kleineren oder kompakt gebauten Molekeln spielen dagegen nur die der Molekel als Ganzes zukommenden kinetischen und potentiellen Energiebeiträge eine Rolle, von denen wir annehmen dürfen, daß sie dem erweiterten Korrespondenztheorem genügen. Es erschien daher nicht ganz sinnlos, zu prüfen, ob und wieweit sich unsere Überlegungen auch auf die Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand übertragen lassen.

In einer früheren Arbeit<sup>11)</sup> wurde bereits festgestellt, daß man beim Auftragen der Wärmeleitfähigkeit verschiedener nicht assoziierender Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur eine einfache Kurvenschar erhält, die sich durch folgende Gleichung angenähert darstellen läßt:

$$\lambda/\lambda_k = 1 + 6,7 (1-\vartheta)^{1/2} \quad (11)$$

Da die Brauchbarkeit dieser Formel in der Nähe des kritischen Punktes nicht erwiesen ist, darf  $\lambda_k$  nur als eine formale Bezugsgröße aufgefaßt werden, mit deren Hilfe man die Wärmeleitfähigkeit bei beliebigen Temperaturen (im Bereich der Gültigkeit von Gl. 11) berechnen kann, wenn ein Meßwert vorliegt. Es erscheint daher zweckmäßig, statt  $\lambda_k$  die zu der reduzierten Temperatur  $\vartheta = 0,6$  gehörige Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{0,6} = 4,637 \lambda_k$  einzuführen. Damit ergeben sich für  $\lambda/\lambda_{0,6}$  die zur Erleichterung der praktischen Anwendung in Tab. 9 zusammengestellten Werte.

Nun liegt noch die Aufgabe vor, die Größe  $\lambda_{0,6}$  mit den kritischen oder den Nullpunktsdaten in Verbindung zu bringen. Man überzeugt sich leicht (am einfachsten durch Darstellung aller Größen im CGS-System), daß der Ausdruck

$$Q = \lambda_{0,6} V_0^{1/3} M^{1/2} / p_k^{1/2} \quad (12)$$

die Dimension einer Molwärme hat und daher nach dem am Anfang dieses Abschnitts Gesagten für Molekeln ohne innere Rotation eine universelle Funktion von  $\alpha_k$  sein muß, wenn das erweiterte Korrespondenzprinzip anwendbar ist.

Zur Prüfung dieser Behauptung wurde zunächst aus zuverlässigen Meßwerten<sup>12)</sup> mit Hilfe von Tab. 9 der Wert von  $\lambda_{0,6}$  (in kcal/mh °C) für eine große Anzahl von Stoffen

Tabelle 9.  $\lambda/\lambda_{0,6}$  nach Gl. (11) in Abhängigkeit von  $\vartheta$

$\vartheta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,40	1,244	1,232	1,221	1,209	1,197	1,186	1,174	1,162	1,150	1,138	1,126
0,50	1,126	1,114	1,101	1,089	1,077	1,064	1,052	1,039	1,026	1,013	1,000
0,60	1,000	0,987	0,974	0,960	0,947	0,933	0,920	0,906	0,892	0,877	0,863
0,70	0,863	0,849	0,834	0,819	0,804	0,789	0,774	0,758	0,742	0,726	0,710
0,80	0,710	0,693	0,676	0,659	0,641	0,623	0,605	0,586	0,567	0,547	0,527

ermittelt, daraus weiter mit Hilfe des (nach Teil II bestimmten) Molvolumens am absoluten Nullpunkt  $V_0$  (in  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), des Molekulargewichts  $M$  und des kritischen Drucks  $p_k$  (in  $\text{Atm.}$ ) gemäß Gl. (12) die Größe  $Q$  berechnet und in Abhängigkeit vom kritischen Parameter  $\alpha_k$  aufgetragen. Nach dem einfachen Korrespondenzprinzip müßte sich für alle Stoffe derselbe Wert ergeben. Bild 3 zeigt jedoch, daß  $Q$  tatsächlich beträchtlich variiert und wenigstens angenähert im Sinne unseres erweiterten Theorems mittels folgender Beziehung aus  $\alpha_k$  berechnet werden kann:

$$Q = 0,315 + 0,130 (\alpha_k - 7) \quad (13)$$

Stärkere Abweichungen nach unten ergeben sich für einige Dipolverbindungen (Bild 3: A, B, C, D); während die  $Q$ -Werte bei einer Reihe vielatomiger Molekeln (Beispiel: n-Heptan, Bild 3: E) beträchtlich größer sind als Gl. (13) entspricht, was sicher z. T. auf die Mitwirkung innerer Freiheitsgrade am Wärmetransport zurückzuführen ist. Der überraschend hohe Wert für Tetrachlorkohlenstoff (Bild 3: F) (einer Verbindung, die sich sonst den allgemeinen Gesetzen stets vortrefflich einfügt) zeigt allerdings, daß auch bei kompakten und mit Sicherheit nicht assoziierenden Molekeln noch gewisse unbekannte Einflüsse vorhanden sind, die es nicht ratsam erscheinen lassen, die Genauigkeit der mit Hilfe von Gl. (12) und (13) bestimmten Wärme-

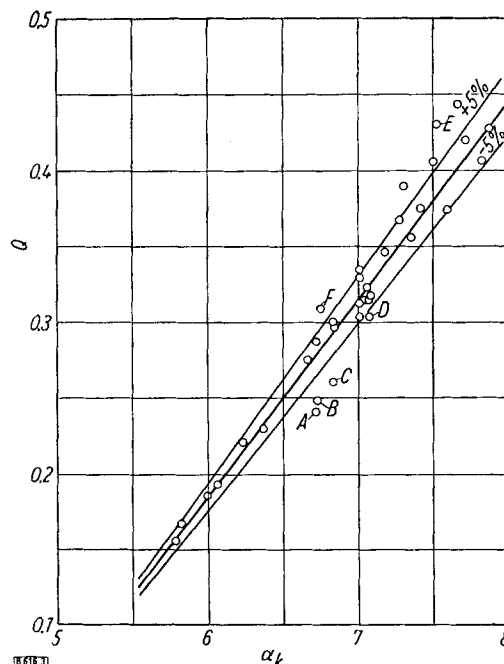


Bild 3.  $Q$  nach Gl. (12) in Abhängigkeit vom kritischen Parameter  $\alpha_k$

A Äthylbromid, B Äthylchlorid, C Methylenchlorid, D Methylformiat, E n-Heptan, F Tetrachlorkohlenstoff

leitfähigkeitswerte zu überschätzen. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß noch vor wenigen Jahren die Meßwerte für organische Flüssigkeiten wegen der stark divergierenden Ergebnisse verschiedener Beobachter<sup>11)</sup> vielfach nur auf etwa 10 bis 20% genau angegeben werden konnten, so wird man unser Rechenverfahren für praktisch-technische Abschätzungen unbedenklich empfehlen dürfen, jedenfalls solange man die erwähnten Anwendungsgrenzen beachtet.

Eingeg. 29. Jan. 1955 [B 616]

## Literatur

- Die in dieser Arbeit verwendeten Meßwerte wurden im allgemeinen entnommen den Tabellenwerken von *Landolt-Börnstein* (5. Aufl., Berlin, 1923—1935) und *J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Brüssel 1950.
- E. A. Guggenheim, *J. Chem. Physics*, 13, 253 [1945].
- R. Plank, *Kältetechnik*, 6, 58 [1954].
- S. Sudgen, *J. Chem. Soc.* 125, 1177 [1925].
- A. Eucken: *Lehrbuch der Chem. Physik*, 3. Aufl., Leipzig 1949, Bd. II, S. 1198 bzw. 1195; vgl. a. A. Sippel, *Angew. Chem.* 42, 849 [1929].
- R. Herzog, *Ind. Engng. Chem.* 36, 997 [1944].
- G. v. Eötvös, *Wied. Ann.* 27, 452 [1886].
- K. L. Wolf: *Theoretische Chemie*, 2. Aufl., Leipzig 1948, S. 365.
- L. Riedel: *Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung a. d. T. H. Karlsruhe: Nr. 2*, Karlsruhe 1948. Auszug diese Ztschr. 21, 355 [1949].
- A. Bondi, *J. Chem. Physics*, 19, 128 [1951].
- L. Riedel, diese Ztschr. 23, 321 [1951].
- Außer den Ergebnissen des Verfassers<sup>11)</sup> wurden die von E. Borovik, A. Matveev und E. Panina, *J. techn. Physics (U.d.S.S.R.)* 10, 988 [1940] für  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  sowie die von A. Uhlir jr., *J. Chem. Physics* 20, 463 [1952] für Ar und  $\text{N}_2$  herangezogen.