

Die Bestimmung unbekannter kritischer Daten von nicht assoziierenden Stoffen*)

Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände, Teil V

Von Prof. Dr. L. RIEDEL

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

Die Anwendung des erweiterten Korrespondenzprinzips zur Berechnung unbekannter thermischer Daten setzt die Kenntnis der kritischen Größen des betreffenden Stoffes voraus. Auf die Möglichkeit der Bestimmung des kritischen Druckes, zugleich mit dem kritischen Parameter (aus zwei Punkten der Dampfdruckkurve), sowie des kritischen Volumens (aus einem Meßwert für die Flüssigkeitsdichte) bei bekannter kritischer Temperatur wurde bereits früher (Teil I bzw. II) hingewiesen. Nun wird gezeigt, daß sich ohne Verwendung weiterer Meßergebnisse auch die bisher schwer zugängliche kritische Temperatur mit verhältnismäßig großer Genauigkeit ermitteln läßt, wenn man die Abhängigkeit des kritischen Koeffizienten vom kritischen Parameter berücksichtigt. Ein graphisches Verfahren erleichtert die praktische Durchführung dieser Bestimmung und gestattet, auch andere gemessene Daten für den gleichen Zweck auszuwerten.

Einführung

Im Jahre 1873 gelang es erstmalig *J. D. van der Waals*, das eigentümliche Verhalten der Gase bei und unterhalb der kritischen Temperatur theoretisch zu deuten, indem er in das ideale Gasgesetz $pV = RT$ (p Druck, V Molvolumen, R universelle Gaskonstante, T absolute Temperatur) zwei neue Glieder einführte, durch welche die Wirkung der Anziehungskräfte und des Eigenvolumens der Molekeln berücksichtigt wurden. Die Konstanten a und b in seiner Zustandsgleichung $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ sind für jeden Stoff verschieden und müssen jeweils empirisch ermittelt werden. Man kann sie beispielsweise aus den kritischen Daten T_k , p_k und V_k des betreffenden Stoffes berechnen. Führt man die sich dabei ergebenden Ausdrücke für a und b in die *van der Waalssche* Gleichung ein und bezeichnet man die auf die kritischen Daten bezogenen „reduzierten“ Zustandsgrößen mit $\vartheta = T/T_k$, $\pi = p/p_k$ und $\varphi = V/V_k$, so erhält man folgende Beziehung: $(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\vartheta$. Darin treten also statt der individuellen Größen a und b der ursprünglichen Gleichung die universellen (d. h. für alle Stoffe übereinstimmenden) Konstanten 3 und 8 auf.

Diese reduzierte *van der Waalssche* Zustandsgleichung wird im Schrifttum häufig schon als das Theorem der übereinstimmenden Zustände bezeichnet, wodurch der Eindruck entsteht, als wenn darin ein neuer physikalischer Sachverhalt zum Ausdruck käme. Das ist natürlich nicht der Fall. Die Einführung der kritischen Daten statt der ursprünglichen Konstanten a und b stellt lediglich eine rein formale Maßnahme dar, und beide Gleichungen sind tatsächlich identisch. Die reduzierte Gleichung stimmt daher quantitativ ebenso schlecht mit der Erfahrung überein wie die ursprüngliche. Für den kritischen Koeffizienten $K = RT_k/p_k V_k$ ergibt sich beispielsweise der Wert 8/3, während die Erfahrung meist Werte zwischen 3,6 und 3,9 liefert.

Wenn auch die spezielle *van der Waalssche* Form der reduzierten Zustandsgleichung nicht zutrifft, so könnte man doch vermuten, daß es irgendeinen anderen, zunächst unbekanntem Zusammenhang zwischen den reduzierten Zustandsgrößen gibt: $F(\varphi, \vartheta, \pi) = 0$, der universell gilt. Diese gegenüber der reduzierten *van der Waalsschen* Gleichung wesentlich allgemeinere Behauptung bildet den Inhalt des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Über die Form der Funktion F wird darin nichts gesagt. Es wäre sogar möglich, daß sie sich überhaupt nicht durch einen geschlossenen analytischen Ausdruck wiedergeben läßt.

Wenn es einen solchen universellen Zusammenhang gäbe, so könnte man ihn in jedem Fall rein empirisch durch Untersuchung eines beliebigen Stoffes ermitteln und in Form von Tabellen oder Diagrammen darstellen. Damit ließen sich dann umgekehrt für jeden anderen Stoff, dessen kritische Daten bekannt sind,

alle mit der thermischen Zustandsgleichung zusammenhängenden Größen (wie die Flüssigkeits- und Gasdichte, die Dampfdruckkurve oder die Verdampfungswärme) berechnen, so daß die mühsame und kostspielige experimentelle Bestimmung dieser Eigenschaften für die zahllosen verschiedenen Verbindungen überflüssig wäre.

Dieses Theorem wird der Erfahrung viel besser gerecht als die *van der Waalssche* Gleichung, da es die Zahlenwerte selbst noch offen läßt, so daß diese den Meßergebnissen angepaßt werden können. Beispielsweise wird für den kritischen Koeffizienten nur behauptet, daß er für verschiedene Stoffe übereinstimmt, was wenigstens angenähert zutrifft, während die *van der Waalssche* Gleichung dafür auch noch den (völlig falschen) Zahlenwert 8/3 liefert.

Eine genauere Nachprüfung zeigt allerdings, daß das Theorem in dieser Form der Erfahrung nicht gerecht wird, wie man schon an den verschiedenen empirischen Werten des kritischen Koeffizienten erkennt. Wenn man den reduzierten Dampfdruck in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur aufträgt, so müßte sich nach dem Theorem für alle Stoffe eine einzige Kurve ergeben. Tatsächlich erhält man jedoch für nicht assoziierende Stoffe eine in guter Annäherung einparametrische Kurvenschar, d. h., die für einen bestimmten Stoff gültige Kurve läßt sich durch eine einzige, für diesen Stoff charakteristische Zahl, den Parameter der Kurve, kennzeichnen. Es erscheint zweckmäßig, hierfür den Wert der logarithmischen Ableitung der Dampfdruckkurve bei der kritischen Temperatur: $\alpha_k = (d \lg p/d \lg T)_k$ zu verwenden. Nur solche Stoffe, für die dieser „kritische Parameter“ denselben Wert hat, besitzen eine übereinstimmende reduzierte Dampfdruckkurve im Sinne des ursprünglichen Theorems, und der Unterschied der α_k -Werte zweier Stoffe ist ein exaktes Maß für die Abweichungen von diesem Gesetz.

Nun liegt die Vermutung nahe, daß diese aus der Dampfdruckkurve zu bestimmende Größe auch die Abweichungen für andere reduzierte Eigenschaften charakterisiert, und daß sich das Theorem allgemein durch die Einführung von α_k (formelmäßig dargestellt durch $F(\varphi, \vartheta, \pi, \alpha_k) = 0$) zu einem mit der Erfahrung im Einklang stehenden Naturgesetz verallgemeinern läßt.

In den ersten vier Teilen dieser Veröffentlichungsreihe wurde gezeigt, daß diese Vermutung für nicht assoziierende Stoffe tatsächlich weitgehend zutrifft. Auf Grund vorliegender Meßergebnisse wurden Formeln und Tabellen aufgestellt, die eine unmittelbare Auswertung dieser Überlegungen zur Berechnung verschiedener, praktisch wichtiger thermischer Eigenschaften gestatten, wenn die kritischen Daten des betreffenden Stoffes bekannt sind. Im vorliegenden Teil wird gezeigt, daß es möglich ist, auf Grund dieser Zusammenhänge noch nicht gemessene kritische Größen aus anderen vielfach bekannten Meßwerten mit genügender Genauigkeit zu berechnen, wodurch der Anwendungsbereich dieser Betrachtungen wesentlich erweitert wird.

*) Vorgetragen anlässlich der Tagung des VDI-Ausschusses für Wärmeforschung am 18. Oktober 1954 in Graz, vgl. diese Ztschr. 26, 701 [1954]. Teil I, II, III und IV: Diese Ztschr. 26, 83, 259 u. 679 [1954] bzw. 27, 209 [1955].

Das Rechenverfahren

Für einen nicht assoziierenden Stoff, dessen kritische Daten zu bestimmen sind, sollen zwei genaue Dampfdruckmessungen bei beliebigen, nicht zu eng benachbarten Temperaturen vorliegen: p_1 [mm Hg] zu T_1 [°K] und p_2 zu T_2 . Wir schätzen zunächst die kritische Temperatur T_k roh ab, (beispielsweise aus dem normalen Siedepunkt T_s mit Hilfe der additiv berechneten¹⁾ *Guldbergschen* Größe $\vartheta_s = T_s/T_k$ oder aus dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit (Teil II, Tab. 7)) und berechnen die zu T_1 und T_2 gehörigen reduzierten Temperaturen ϑ_1 bzw. ϑ_2 .

Nun wenden wir unsere Dampfdruckformel (Teil I, Gl. (5)) auf die beiden Meßpunkte an und erhalten mit den Abkürzungen $\Phi_1 = \Phi(\vartheta_1)$ usw. folgende Gleichungen:

$$\lg p_k = \lg p_1 + \Phi_1 + (\alpha_k - 7) \Psi_1 \quad (1),$$

$$\lg p_k = \lg p_2 + \Phi_2 + (\alpha_k - 7) \Psi_2 \quad (1a).$$

Darin sind die ϑ -Funktionen Φ und Ψ aus Teil I, Tab. 1 bzw. 2 zu entnehmen, so daß die beiden Unbekannten p_k und α_k berechnet werden können. Man erhält zunächst:

$$\alpha_k - 7 = \frac{\lg p_2 - \lg p_1 - \Phi_1 + \Phi_2}{\Psi_1 - \Psi_2} \quad (2)$$

und damit weiter $\lg p_k$ nach Gl. (1).

Ohne Heranziehung weiterer Daten können wir aus T_k , p_k und α_k auch schon das kritische sowie das Nullpunktvolumen bestimmen, denn mit Hilfe unserer Gleichung für den kritischen Koeffizienten (Teil III, Gl. (1)) erhält man sofort:

$$V_k = \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{R}{3,72 + 0,26(\alpha_k - 7)} \quad \text{und} \quad (3)$$

$$V_0 = V_k \cdot \frac{\gamma_k}{\gamma_0} = \frac{T_k}{p_k} \cdot E \quad (4),$$

wobei die vom kritischen Parameter abhängigen Glieder in der Größe E zusammengefaßt wurden, für die sich nach Teil II, Gl. (2) folgender Ausdruck ergibt:

$$E = R / [3,72 + 0,26(\alpha_k - 7)] [3,78 + 0,2(\alpha_k - 7)] \quad (5).$$

Zur Erleichterung der Berechnung von V_0 nach Gl. (4) wird der Faktor E in Tab. 1 für runde α_k -Werte (zwischen denen linear interpoliert werden kann) zahlenmäßig wiedergegeben. Die universelle Gaskonstante R wurde dabei gleich $82,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Atm}/\text{Mol} \cdot ^\circ\text{C}$ gesetzt, so daß sich V_0 in cm^3/Mol ergibt, wenn man den kritischen Druck in Atm einsetzt.

Tabelle 1. E nach Gl. (5) in Abhängigkeit vom kritischen Parameter α_k

α_k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5,0	—	—	—	—	—	7,09	6,99	6,89	6,80	6,71	6,62
6,0	6,62	6,54	6,46	6,37	6,29	6,21	6,13	6,06	5,98	5,91	5,84
7,0	5,84	5,77	5,70	5,63	5,56	5,49	5,43	5,36	5,30	5,24	5,18

Wenn nun noch ein Meßwert für die Flüssigkeitsdichte γ des betreffenden Stoffes bei einer beliebigen Temperatur vorliegt, so läßt sich das Nullpunktvolumen $V_0 = M/\gamma_0$ auch aus diesem mit Hilfe von Teil II, Tab. 1 berechnen, wenn T_k als bekannt angenommen wird.

Für einen Stoff, der dem erweiterten Korrespondenzprinzip gehorcht, müssen die beiden nach Gl. (4) bzw. aus der Dichte bestimmten Werte für V_0 natürlich übereinstimmen, vorausgesetzt, daß der für die kritische Temperatur eingesetzte Wert richtig ist. Wenn man T_k nur roh abschätzt, wird man im allgemeinen zunächst zwei verschiedene V_0 -Werte erhalten und muß nun T_k so lange variieren, bis V_0 übereinstimmend herauskommt. Es handelt sich bei diesem Verfahren also um die Auflösung von vier Gleichungen mit den Unbekannten T_k , p_k , α_k und V_0 durch schrittweise Annäherung, wobei es im allgemeinen genügt, die geschilderte Rechnung für drei T_k -Werte durchzuführen.

Es läßt sich leicht einsehen, daß die gewonnenen kritischen Temperaturen verhältnismäßig genau sein müssen, wenn man von zuverlässigen Meßwerten ausgeht und der betreffende Stoff unsern Gleichungen mit einer Genauigkeit von etwa 2% genügt, was, wie die Erfahrung zeigt, im allgemeinen für nicht assoziierende Substanzen zutrifft. Da $\alpha_k = (T dp/p dT)_k$ das Verhältnis der relativen Druckänderung zur entsprechenden Temperaturänderung am kritischen Punkt angibt, gehört zu einem Fehler von 2% im kritischen Druck ein etwa siebenmal kleinerer Fehler in T_k , was bei normal siedenden Flüssigkeiten einer Abweichung von nur etwa 2 bis 3 °K entspricht. Praktisch wird diese Genauigkeit allerdings nur erreicht, wenn sehr sorgfältige Dampfdruckmessungen zur Verfügung stehen.

Anwendungsbeispiele²⁾

Für Phosgen, COCl_2 , mit dem Molekulargewicht $M = 98,92$ wurde der Dampfdruck bei $-45,78^\circ\text{C}$ ($T_1 = 227,38^\circ\text{K}$) zu $p_1 = 54,67 \text{ mm Hg}$ bestimmt, während der normale Siedepunkt ($p_2 = 760 \text{ mm Hg}$) bei $7,56^\circ\text{C}$ ($T_2 = 280,72^\circ\text{K}$) liegt. Die Flüssigkeitsdichte bei 20°C beträgt $\gamma = 1,3714 \text{ g/cm}^3$. Aus diesen Meßdaten sollen die kritischen Größen berechnet werden.

Zunächst brauchen wir einen Näherungswert für die kritische Temperatur. Die einfache *Guldbergsche* Regel liefert:

$T_k = 280,72/0,64 = 439^\circ\text{K}$. Wir wollen daher von $T_k = 440^\circ\text{K}$ ausgehen. Damit erhalten wir für die zu den Dampfdruckmessungen gehörigen reduzierten Temperaturen: $\vartheta_1 = 0,5168$ und $\vartheta_2 = 0,6380$. Unter Benutzung von Teil I, Tab. 1 und 2, liefert Gl. (2):

$\alpha_k = 7 + (2,881 - 1,738 - 2,825 + 1,660)/(0,539 - 0,286) = 6,91$ und damit weiter nach Gl. (1a):

$\lg p_k = 2,881 + 1,660 - 0,09 \cdot 0,286 = 4,515$
oder $p_k = 32730 \text{ mm Hg} = 43,1 \text{ Atm}$.

Zu $\alpha_k = 6,91$ gehört nach Tab. 1 der Wert $E = 5,90$, womit sich nach Gl. (4) das Nullpunktvolumen zu $V_0 = 440 \cdot 5,90/43,1 = 60,2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ergibt.

Andererseits erhält man aus der gemessenen Dichte bei 20°C (entsprechend $\vartheta = 0,666$) mit Hilfe von Teil II, Tab. 1 die Nullpunktsdichte $\gamma_0 = 1,3714/0,694 = 1,956 \text{ g/cm}^3$ und das Nullpunktvolumen $V_0 = M/\gamma_0 = 98,92/1,976 = 50,0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, also einen beträchtlich kleineren Wert, woraus zu schließen ist, daß die wahre kritische Temperatur wesentlich höher liegt als der benutzte Näherungswert.

Wir führen daher dieselbe Rechnung noch einmal für $T_k = 460^\circ\text{K}$ durch und erhalten damit völlig analog für das Nullpunktvolumen $V_0 = M/\gamma_0 = 98,92/1,976 = 50,0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, also diesmal eine Abweichung nach der anderen Seite. Durch lineare Interpolation ermitteln wir nun die kritische Temperatur, bei der die Abweichung angenähert verschwinden sollte, zu $T_k = 455^\circ\text{K}$. Die zur Sicherung gegen Rechenfehler stets zu empfehlende Nachprüfung liefert für diesen Wert: $\alpha_k = 6,72$; $p_k = 54,3 \text{ Atm}$; sowie $V_0 = 50,6$ bzw. $50,9 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, also tatsächlich Übereinstimmung innerhalb der hier erwünschten Genauigkeitsgrenzen. Die kritische Dichte berechnen wir aus der Nullpunktsdichte $\gamma_0 = M/V_0 = 98,9/50,8 = 1,945 \text{ g/cm}^3$ mittels Teil II, Tab. 2 zu $\gamma_k = \gamma_0 \cdot 0,269 = 0,523 \text{ g/cm}^3$. Als experimentelle Werte werden angegeben³⁾: $T_k = 454,9^\circ\text{K}$; $p_k = 55,3 \text{ Atm}$ (direkt gemessen) bzw. $55,6 \text{ Atm}$ (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve); sowie $\gamma_k = 0,52 \text{ g/cm}^3$.

In derselben Weise wurden auch die kritischen Größen zahlreicher anderer Stoffe berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Tab. 2 enthält in den ersten 5 Spalten die erforderlichen Meßwerte für den normalen Siedepunkt und einen weiteren Punkt der Dampfdruckkurve, sowie einen Wert für die Flüssigkeitsdichte. Daneben stehen die berechneten und in den letzten drei Spalten die gemessenen kritischen Daten³⁾. Der Vergleich zeigt, daß die zu erwartende hohe Genauigkeit dieses Abschätzungsverfahrens bei mit Sicherheit nicht assoziierenden Stoffen tatsächlich erreicht wird. Bei Molekeln mit großem Dipolmoment (Tab. 2, Nr. 12, 17, 21) muß man allerdings mit gewissen Abweichungen rechnen. In einigen anderen Fällen (Nr. 11, 23 und 25) sind die Unter-

Tabelle 2. Nach dem erweiterten Korrespondenzprinzip berechnete und gemessene kritische Daten nicht assoziierender Stoffe

Nr.	Stoff	Siedepunkt t_s [°C]	Dampfdruck		Flüssigkeitsdichte		Kritische Daten berechnet			Kritische Daten gemessen		
			t_1 [°C]	p_1 [mm Hg]	t [°C]	γ [g/cm ³]	T_k [°K]	p_k [Atm]	γ_k [g/cm ³]	T_k [°K]	p_k [Atm]	γ_k [g/cm ³]
1	Stickstoff	-195,81	-210,02	94,58	-195,81	0,812	127	34,2	0,314	126,0	33,5	0,311
2	Phosphorwasserstoff	-87,5	-115,15	135,3	-90,0	0,746	327	63,5	0,279	324,5	64,5	0,30
3	Schwefeldioxyd	-10,01	-50,57	83,5	-10,0	1,458	432	78,9	0,530	430,7	77,8	0,524
4	Zinntrichlorid	114,12	50,00	79,80	20,0	2,226	589	36,8	0,744	561,9	36,9	0,742
5	Methan	-161,37	-181,87	94,2	-161,8	0,424	193	46,9	0,162	190,3	45,6	0,162
6	2,2,4-Trimethylpentan	99,24	37,61	87,72	20,0	0,692	544	24,6	0,236	544,3	25,5	0,237
7	Propylen	-47,75	-93,21	52,32	-47,75	0,610	366	46,0	0,230	364,6	45,4	0,233
8	Methylcyclopentan	71,89	10,85	72,1	20,0	0,749	534	37,2	0,263	532,8	37,4	0,264
9	Toluol	110,62	48,87	87,75	20,0	0,867	596	41,6	0,291	593,8	41,6	0,291
10	Diphenylmethan	264,72	217,54	242,49	26,0	1,001	769	28,1	0,317	770,2	28,2	-
11	Naphthalin	217,95	133,72	71,2	85,0	0,975	758	41,5	0,321	751,7	40,7	0,314
12	Äthylchlorid	12,28	-35,44	82,45	0,0	0,924	465	54,7	0,337	460,4	51,7	0,33
13	tr-Dichloräthylen	47,66	-7,29	75,7	20,0	1,255	520	54,0	0,450	516,5	54,5	-
14	1,1,2-Trifluor-1,2,2-trichloräthan	47,68	-7,10	78,9	0,0	1,621	486	32,4	0,570	487,3	33,7	0,576
15	Dimethyläther	-24,82	-65,26	87,80	0,2	0,690	402	52,8	0,269	400,1	52,0	0,271
16	Phenol	170,00	98,94	75,86	20,0	0,965	650	33,9	0,304	647,2	33,8	-
17	Äthylenoxyd	10,50	-38,24	69,68	0,0	0,897	479	79,3	0,324	469,0	71,0	0,314
18	Äthylpropionat	99,10	40,00	77,90	20,0	0,890	544	33,0	0,296	546,1	33,2	0,297
19	Phosgen	7,56	-45,78	54,67	20,0	1,371	455	54,3	0,523	454,9	55,3	0,52
20	Trimethylamin	2,87	-41,78	94,12	-5,0	0,662	434	40,3	0,245	433,3	40,2	0,234
21	Äthylamin	16,50	-29,79	74,3	0,0	0,706	450	53,8	0,251	456,4	55,5	0,243
22	Dimethylorthotoluidin	184,7	118,1	100,0	20,0	0,929	663	29,9	0,291	668,0	30,8	-
23	Pyridin	115,50	54,33	85,2	0,0	1,003	619	56,4	0,241	617,4	60	-
24	Methylmercaptan	5,96	-51,28	41,13	0,0	0,896	471	73,1	0,333	470,0	71,4	0,323
25	Schwefelkohlenstoff	46,25	-8,30	85,7	20,0	1,263	562	79,0	0,454	550,1	78,1	0,441
26	Thiophen	84,12	25,05	79,8	20,0	1,064	577	56,2	0,366	575,9	55,0	-

schiede zwischen den berechneten und gemessenen Größen möglicherweise auch auf fehlerhafte Meßwerte zurückzuführen. Ferner ist noch zu bemerken, daß bei der Berechnung der in Tab. 2 zusammengestellten Beispiele außer dem normalen Siedepunkt, der meist hinreichend sicher bekannt ist, immer nur eine weitere Dampfdruckmessung berücksichtigt wurde. Wenn diese zufällig etwas stärker abweicht, erhält man natürlich falsche Ergebnisse. Es ist daher zu empfehlen, noch weitere Meßpunkte (evtl. auch von verschiedenen Beobachtern) zur Abschätzung der kritischen Daten heranzuziehen oder wenigstens die zunächst erhaltenen Werte zu prüfen, indem man damit den Dampfdruck bei anderen Temperaturen berechnet und mit den Meßwerten vergleicht.

In diesem Zusammenhang verdient schließlich noch folgender Gesichtspunkt Beachtung. In vielen praktischen Fällen wird man die kritischen Größen nur brauchen, um damit andere unbekanntere Eigenschaften bei tiefen Temperaturen abschätzen zu können. Es spielt daher keine Rolle, wenn die berechneten kritischen Daten nicht ganz richtig sind. Man wird vielmehr genauere Ergebnisse erhalten, wenn man mit Hilfe unserer Gleichungen aus Meßwerten bei tiefen Temperaturen die kritischen Daten (möglicherweise fehlerhaft) bestimmt und mit diesen dann die gesuchten Größen (wieder bei tiefen Temperaturen) berechnet, als wenn man die wahren kritischen Größen verwendet. Denn im ersten Fall werden sich die bei der Berechnung der kritischen Daten aus den Meßdaten entstehenden Fehler durch den folgenden umgekehrten Schluß zum großen Teil kompensieren. Folgendes Beispiel zeigt einen praktischen Fall, bei dem dieser Gesichtspunkt in Betracht kommt.

In einer umfangreichen Experimentalarbeit bestimmte der Verfasser⁴⁾ vor längerer Zeit die zur Berechnung der Dampfdruckkurve für das Kältemittel $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2\text{Cl}$ erforderlichen thermischen und kalorischen Eigenschaften in dem gesamten kältetechnisch interessierenden Temperaturbereich. Wir wollen nun annehmen, daß außer dem normalen Siedepunkt ($t_s = -9,21^\circ\text{C}$) nur noch der Dampfdruck bei $t_2 = -50,18^\circ\text{C}$ zu 101,1 mm Hg, sowie die Flüssigkeitsdichte bei $-20,3^\circ\text{C}$ zu 1,217 g/cm³ gemessen worden sei. Die Aufgabe lautet, aus diesen Daten mit Hilfe des erweiterten Korrespondenztheorems die Dampfdruckkurve, die Verdampfungswärme und die Sättigungsvolumina für den flüssigen und den Gaszustand in dem gesamten Temperaturbereich zwi-

schen -60 und $+30^\circ\text{C}$ zu bestimmen. Es wird also eine erhebliche Extrapolation über den normalen Siedepunkt hinaus verlangt.

Wir berechnen aus den gegebenen Meßdaten in der oben geschilderten Weise zunächst die kritischen Größen zu $T_k = 413^\circ\text{K}$, $p_k = 40,8$ Atm; $\alpha_k = 6,85$ und $\gamma_k = 0,447$ g/cm³. Da keine Meßergebnisse vorliegen, schätzen wir diese Werte zur Kontrolle auch nach den vom Verfasser^{1,5)} vorgeschlagenen additiven Verfahren ab. Damit erhält man $T_s/T_k = 0,636$ und $\sqrt{M}/p_k = 1,57$, woraus sich $T_k = 415^\circ\text{K}$ und $p_k = 40,8$ Atm ergibt. Für das kritische Volumen liefert schließlich Teil II, Tab. 10 den Wert 220 cm³/Mol, was einer kritischen Dichte von 0,457 g/cm³ entspricht. Die fast genaue Übereinstimmung für T_k und p_k ist als zufällig anzusehen, da die angewandten Additivitätsbeziehungen gerade für derartige Halogenide z. T. nur schlecht erfüllt sind. Da wir hier die kritischen Daten nur als Zwischenwerte zur Berechnung der Dampfdruckkurve im Bereich niedriger Temperaturen brauchen, ist es im Sinne unserer obigen Ausführungen auf jeden Fall zweckmäßiger, die zuerst berechneten Werte zu benutzen.

Diese liefern mittels Teil I (Tab. 1 und 2), Teil II (Tab. 1) und Teil III (Tab. 1 und 3) ohne Schwierigkeit die in Tab. 3 angegebenen Werte für den Dampfdruck, die Verdampfungswärme und die Sättigungsvolumina bei -60 ; -30 ; 0 und $+30^\circ\text{C}$. Darunter stehen jeweils die vom Verfasser seinerzeit auf Grund direkter Messungen bestimmten Werte. Die Abweichungen liegen bei allen Größen fast innerhalb der Meßgenauigkeit und sind auf jeden Fall für technische Zwecke belanglos.

Tabelle 3. Berechnete bzw. gemessene Werte von $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2\text{Cl}$ für den Dampfdruck p , die Verdampfungswärme r und die Sättigungsvolumina der Flüssigkeit und des Dampfes v' bzw. v'' in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. t [°C]		-60°	-30°	0°	30°
p	berechnet	0,074	0,411	1,481	4,005
	gemessen	0,074	0,409	1,479	4,013
r	berechnet	59,0	55,9	52,2	47,3
	gemessen	59,1	55,9	52,1	47,6
v'	berechnet	0,770	0,808	0,855	0,913
	gemessen	0,769	0,808	0,854	0,911
v''	berechnet	2,41	0,489	0,148	0,0574
	gemessen	2,414	0,491	0,1477	0,0573

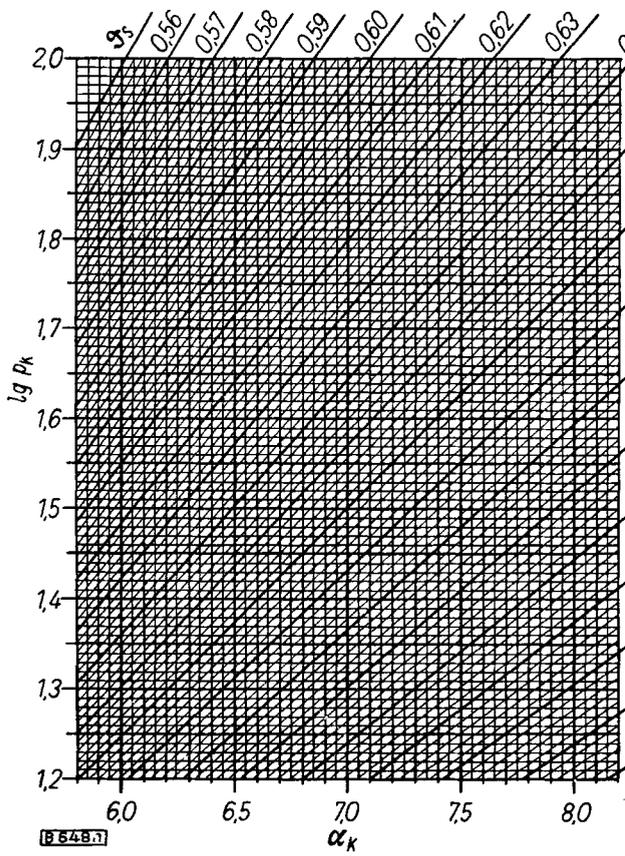


Bild 1. φ_s in Abhängigkeit von α_k und $\lg p_k$

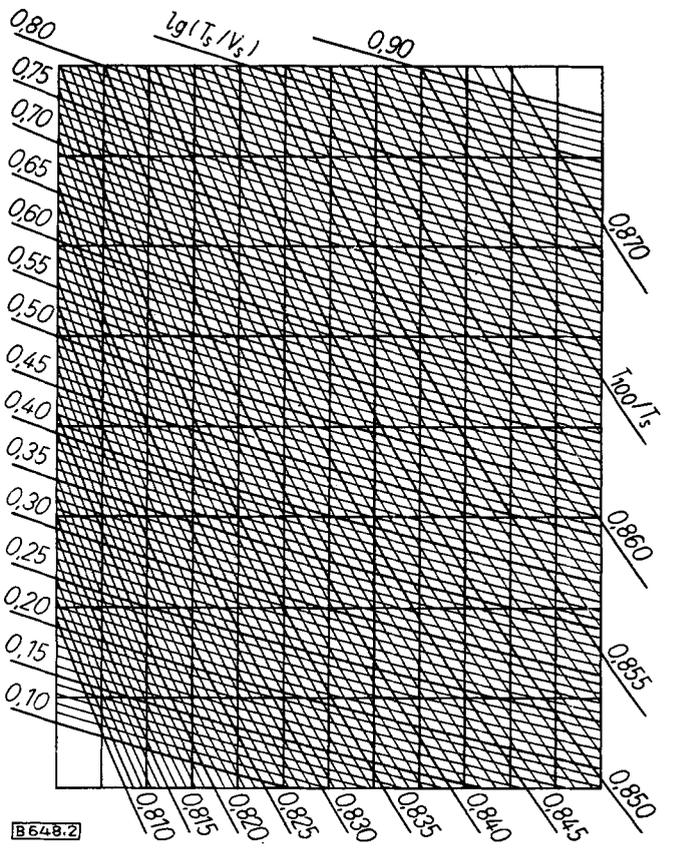


Bild 2. T_{100}/T_s und $\lg(T_s/V_s)$ in Abhängigkeit von α_k und $\lg p_k$

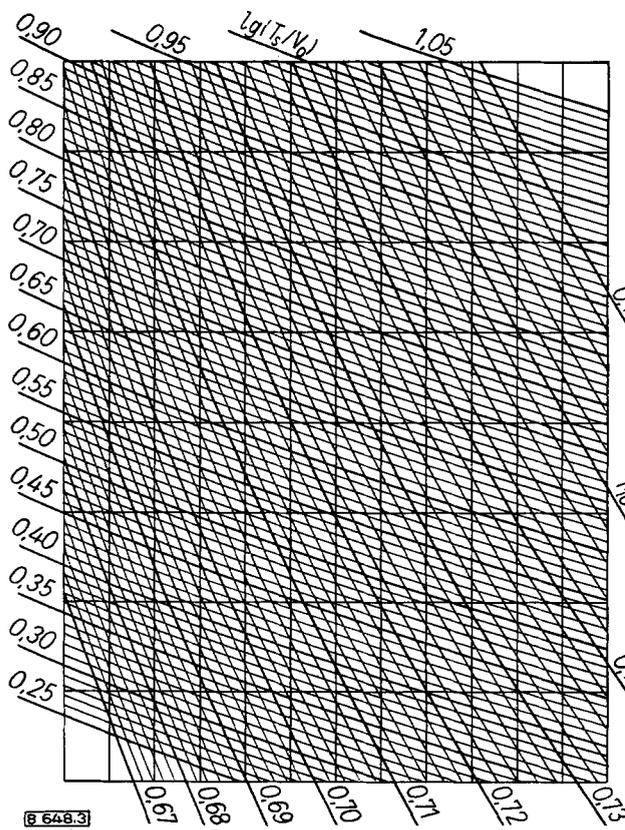


Bild 3. T_{10}/T_s und $\lg(T_s/V_0)$ in Abhängigkeit von α_k und $\lg p_k$

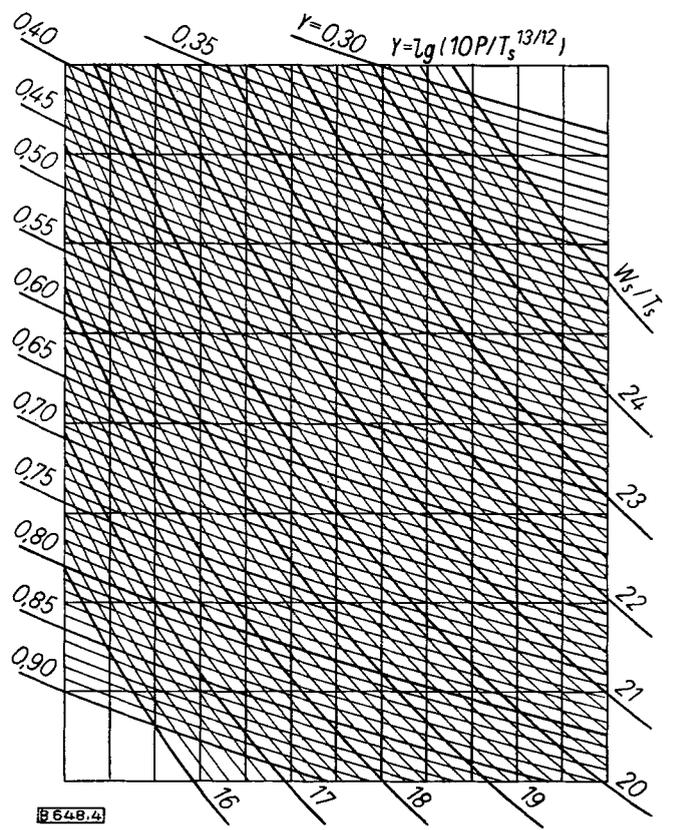


Bild 4. W_s/T_s und $Y = \lg(10P/T_s^{13/12})$ in Abhängigkeit von α_k und $\lg p_k$

Ein graphisches Verfahren zur Bestimmung der kritischen Daten

Das geschilderte Rechenverfahren ist zu empfehlen, wenn genaue Dampfdruckmessungen vorliegen, auf die man sich unbedingt verlassen kann. Es ist jedoch dann etwas umständlich, wenn man von vornherein auch andere Eigenschaften zur Berechnung der kritischen Daten berücksichtigen möchte. In solchen Fällen kann das in diesem Abschnitt geschilderte graphische Verfahren gewisse Vorteile bieten.

Da sich das kritische Volumen mittels Gl. (3) aus T_k , p_k und α_k berechnen läßt, können wir diese drei Größen als die gesuchten Unbekannten ansehen. Nimmt man an, daß für alle zu betrachtenden Stoffe der normale Siedepunkt T_s genau bekannt sei, so läßt sich statt T_k auch die *Guldbergsche* Größe $\vartheta_s = T_s/T_k$ einführen. Damit gewinnt man den Vorteil, daß nun zwischen den drei Größen ϑ_s , p_k und α_k eine Beziehung besteht, die nach Teil I im allgemeinen zur Bestimmung von α_k dient. Somit bleiben nur noch α_k und p_k als unabhängige Unbekannte übrig. In einem (α_k, p_k) -Diagramm wird also der kritische Zustand jedes Stoffes durch einen Punkt dargestellt, und es ist unsere Aufgabe, diesen Punkt auf Grund gewisser gemessener oder berechneter Größen zu ermitteln.

Wenn eine solche Größe (wie beispielsweise ϑ_s) nur von α_k und p_k abhängt, so läßt sie sich in einem (α_k, p_k) -Diagramm als Kurvenschar darstellen, und wenn ihr Zahlenwert für einen Stoff bekannt ist, so muß der gesuchte Punkt auf der entsprechenden Kurve dieser Schar liegen. Kennt man auch noch eine andere derartige Größe, so erhält man zwei Kurven, deren Schnittpunkt die gesuchten Werte von α_k und p_k (und damit weiter auch die andern kritischen Daten) liefert.

In Bild 1 ist der Zusammenhang zwischen ϑ_s , α_k und p_k gemäß unserer Dampfdruckgleichung (Teil I) in einem solchen Diagramm dargestellt. Dabei ergibt sich eine Schar schräg liegender Geraden, die jeweils einem bestimmten Wert von ϑ_s entsprechen. Bild 2 enthält in genau demselben Diagramm, das ebenso wie Bild 1 von $\alpha_k = 5,8$ bis 8,2 und $\lg p_k = 1,2$ bis 2,0 reicht, die Kurvenscharen für zwei weitere, nur von α_k und p_k abhängige Größen. Wenn man die zu dem Dampfdruck von 100 mm Hg gehörige Siedetemperatur mit T_{100} bezeichnet, so hängt $\alpha_{100} = 100/p_k$ eindeutig von $\vartheta_{100} = T_{100}/T_k$ und α_k ab. Damit wird auch die in Bild 2 dargestellte Größe $T_{100}/T_s = \vartheta_{100}/\vartheta_s$, ebenso wie ϑ_s , eine Funktion von p_k und α_k . Daß sich auch die Größe $\lg(T_s/V_s)$, in welcher V_s das Molvolumen der Flüssigkeit am normalen Siedepunkt bezeichnet, in einem solchen Diagramm als Kurvenschar darstellen läßt, folgt sofort aus der Tatsache, daß der dimensionslose Ausdruck $RT_s/p_s V_s$ (R universelle Gaskonstante, $p_s = 760$ mm Hg) eine Funktion von ϑ_s und α_k sein muß, wobei wiederum ϑ_s von p_k und α_k abhängt.

Bild 3 enthält die analogen Größen T_{10}/T_s und $\lg(T_s/V_0)$, worin V_0 das Nullpunktvolumen der Flüssigkeit bezeichnet. In Bild 4 findet man schließlich die „*Troutonsche* Konstante“, d. h. die Verdampfungsentropie beim normalen Siedepunkt, die durch Division durch R ebenfalls dimensionslos wird und somit auch nur von ϑ_s und α_k (bzw. von α_k und p_k) abhängt. Die zweite Kurvenschar in Bild 4 stellt die Größe $Y = \lg(10 P/T_s^{13/12})$ dar, in der P den Parachor bezeichnet. Für das Verhältnis $P/T_s^{13/12}$ erhält man mittels Teil IV, Gl. (3) und (4) durch Elimination von σ_0 folgenden Ausdruck:

$$\frac{P}{T_s^{13/12}} = 1,033 [2,15 + 0,24 (\alpha_k - 7)]^{1/4} \cdot \left(\frac{T_k}{T_s}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{V_0}{T_s}\right)^{1/4}$$

Da V_0/T_s von ϑ_s und α_k abhängt, gilt dies für die ganze rechte Seite, und damit wird auch Y eine Funktion von α_k und p_k . Auf die z. T. etwas mühsame Berechnung der Diagramme mit Hilfe unserer Formeln und Tabellen soll hier nicht näher eingegangen werden. Ihre Anwendung sei an folgendem Beispiel mit Hilfe von Bild 5 erläutert.

Die Aufgabe lautet, für Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 , auf Grund verschiedener vorliegender Meßergebnisse die wahrscheinlichsten Werte für die kritischen Größen zu ermitteln. Ohne die Heranziehung von Meßdaten erhalten wir zunächst auf Grund der vom Verfasser^{1,5)} angegebenen Additivitätsbeziehungen für C_2Cl_4 folgende Werte, denen man allerdings gerade bei derartigen Stoffen keine große Genauigkeit zuschreiben darf: $\vartheta_s = 0,632$ und $\sqrt{M/p_k} = 2,01$. Mit dem Molekulargewicht $M = 165,8$ wird $p_k = 41,0$ Atm und $\lg p_k = 1,613$. Wir legen nun zweckmäßigerweise ein Blatt Pauspapier auf Bild 1 und markieren zunächst die Ecken des Diagramms. Dann tragen wir die diesen Werten für ϑ_s und $\lg p_k$ entsprechenden Geraden ein (in Bild 5 gestrichelt).

In dem schon mehrfach zitierten Werk von *Timmermans*²⁾ findet man für den normalen Siedepunkt: $t_s = 121,2^\circ C = 394,4^\circ K$ und die Flüssigkeitsdichte: 1,65582 g/cm³ bei 0°C sowie 1,60640 g/cm³ bei 30°C. Aus diesen beiden Werten berechnen wir den dimensionslosen Ausdehnungskoeffizienten $T_s \Delta \gamma / \gamma \Delta T = 0,291$ und entnehmen aus Teil II, Tab. 7 die dazugehörige reduzierte Temperatur: $\vartheta = 0,475$, woraus sich für die kritische Temperatur der Wert $T_k = 288,2/0,475 = 607^\circ K$ ergibt. Daraus folgt weiter: $\vartheta_s = 394,4/607 = 0,650$, also ein von dem additiv berechneten erheblich verschiedener Wert, der erkennen läßt, daß es auf jeden Fall bedenklich ist, sich nur auf ein derartiges Abschätzungsverfahren zu stützen. Wir tragen auch die diesem Wert entsprechende Gerade mittels Bild 1 auf dem Pauspapier ein (in Bild 5 ebenfalls gestrichelt) und dürfen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erwarten, daß der gesuchte Punkt in dem von den beiden Geraden $\vartheta_s = 0,632$ bzw. 0,650 begrenzten Streifen liegen wird.

Weiter berechnen wir aus der Oberflächenspannung $\sigma = 31,27$ dyn/cm bei 30°C den Parachor zu $P = M\sigma^{1/4}/\gamma = 165,8 \cdot 2,365/1,6064 = 244$. Damit wird $Y = 1 + \lg P - 1,083 \lg T_s = 0,575$. Wir legen nun das Pauspapier exakt auf das Diagramm in Bild 4

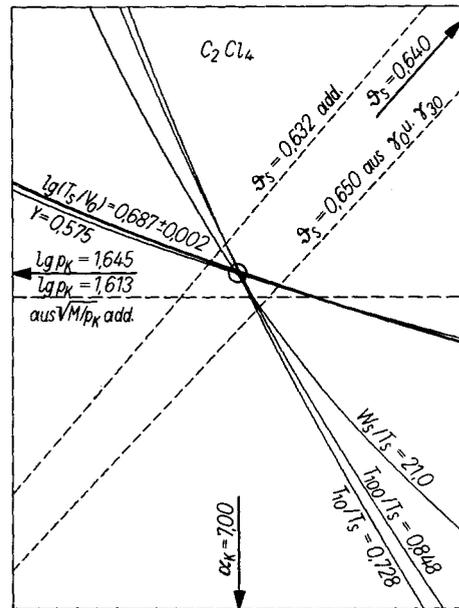


Bild 5. Graphische Bestimmung der kritischen Daten von Tetrachloräthylen

und tragen die diesem Y -Wert entsprechende Kurve ein (Bild 5), die einen weiteren geometrischen Ort für den gesuchten Punkt bildet. Wenn kein zuverlässiger Meßwert für σ vorliegt, kann man den Parachor auch additiv berechnen. Man überzeugt sich leicht, daß ein Fehler in P auf die Lage der entsprechenden Kurven nur geringen Einfluß hat.

Zweckmäßiger dürfte es allerdings sein, in diesem Falle statt Y die Größe $\lg(T_s/V_0)$ abzuschätzen. Man kann V_0 mittels Teil II, Tab. 1 aus einem Meßwert für die Flüssigkeitsdichte berechnen, wenn die zugehörige reduzierte Temperatur ϑ , also auch T_k , bekannt ist. Aus dem additiv bestimmten Wert $\vartheta_s = 0,632$ ergibt sich $T_k = 624^\circ K$, während der Ausdehnungskoeffizient auf $T_k = 607^\circ K$ führte. Um einen Anhaltspunkt für den durch diese Unsicherheit bedingten Fehler zu gewinnen, berechnen wir V_0 aus dem Dichtewert $\gamma = 1,6064$ g/cm³ für 30°C unter Zugrundelegung beider T_k -Werte, indem wir zu-

nächst die entsprechenden reduzierten Temperaturen bilden und zu diesen nach Teil II, Tab. 1 die Werte von γ/γ_0 entnehmen. Damit ergibt sich γ_0 und $V_0 = M/\gamma_0 = 81,4$ bzw. $80,8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Für $\lg(T_s/V_0)$ erhalten wir schließlich die nahezu übereinstimmenden Werte 0,685 bzw. 0,689, die mittels Bild 3 praktisch die gleiche Kurve liefern. Diese fällt, wie Bild 5 zeigt, fast mit der Y-Kurve zusammen, weshalb es keinen Vorteil bietet, beide Kurven einzutragen, es sei denn, daß man damit eine gewisse Kontrolle gegenüber unzuverlässigen Meßwerten oder Rechenfehlern hat.

Sehr wesentlich ist dagegen noch die Auswertung von Dampfdruckmessungen oder Angaben über die damit zusammenhängende Verdampfungswärme. Nach *Stull*⁶⁾ liegen die zu Drucken von 10 und 100 mm Hg gehörigen Siedetemperaturen für diesen Stoff bei 13,8 bzw. 61,3 °C, woraus sich $T_{10}/T_s = 0,728$ und $T_{100}/T_s = 0,848$ ergibt. Für die Verdampfungswärme am Siedepunkt wird der Wert 8,30 kcal/Mol angegeben⁷⁾. Damit erhält man für die Troutonsche Konstante $W_s/T_s = 21,0 \text{ cal/Mol}^\circ\text{C}$. Mit Hilfe von Bild 2, 3 und 4 tragen wir auch die zu diesen Werten gehörigen Kurven auf dem Pauspapier ein. Bild 5 zeigt, daß alle benutzten Meßdaten zu dem gleichen Schnittpunkt führen, dem nach Bild 1 (angedeutet in Bild 5) folgende Werte entsprechen: $\alpha_k = 7,00$; $\lg p_k = 1,645$ und $\beta_s = 0,640$. Damit wird $p_k = 44,2 \text{ Atm}$ und $T_k = 616^\circ\text{K}$.

Dieses graphische Verfahren besitzt den großen Vorteil, daß man ein anschauliches Bild von der Zuverlässigkeit der Ergebnisse bekommt. Häufig werden sich die verschiedenen Kurven nicht in einem Punkt schneiden, sondern ein mehr oder weniger ausgedehntes Gebiet liefern, aus dem sich die wahrscheinlichen Fehlergrenzen der ein-

zelnen Größen ablesen lassen. Nachteilig ist hauptsächlich, daß man die Siedetemperaturen für 10 oder 100 mm Hg kennen muß, wofür im allgemeinen keine direkten Meßergebnisse vorliegen. Die umfangreichen, durch Interpolation und graphischen Ausgleich der Meßwerte gewonnenen Tabellen von *D. R. Stull*⁶⁾ entsprechen leider häufig für diese Zwecke zu stellenden Genauigkeitsanforderungen nicht ganz. Es empfiehlt sich daher im allgemeinen, die mit Hilfe des graphischen Verfahrens gewonnenen Ergebnisse zu prüfen, indem man damit einige Dampfdrucke berechnet, für die unmittelbare sorgfältige Messungen vorliegen.

Eingeg. 28. April 1955 [B 648]

Literatur

- 1) *L. Riedel*, diese Ztschr. 24, 353 [1952].
- 2) Die benutzten Meßwerte wurden im allgemeinen dem Tabellenwerk von *Landolt-Börnstein* (5. Aufl., Berlin 1923—1935) oder dem Buch von *J. Timmermans*: *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds* (Brüssel 1950) entnommen, so daß ihre Herkunft mit Hilfe dieser Werke leicht ermittelt werden kann.
- 3) Eine ausführliche Zusammenstellung der Meßergebnisse für die kritischen Größen findet man bei *K. A. Kobe u. R. E. Lynn jr.*, *Chem. Reviews* 52, 117 [1953].
- 4) *L. Riedel*, *Z. ges. Kälte-Ind.* 48, 105 [1941].
- 5) *L. Riedel*, *Z. Elektrochemie u. angew. physikal. Chemie* 53, 222 [1949].
- 6) *D. R. Stull*, *Ind. Engng. Chem.* 39, 517 [1947].
- 7) *J. D'Ans u. E. Lax*: *Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker*, 2. Aufl., Berlin 1949, S. 713.

Wärmeübergang in laminarer Strömung mit Reibungswärme*)

Von Dr.-Ing. U. GRIGULL, Farbentfabriken Bayer AG., Leverkusen

Für die laminare Kanalströmung lassen sich bekanntlich die Differentialgleichungen soweit vereinfachen, daß sie für einige Fälle in geschlossener Form lösbar sind. Das bekannteste Beispiel ist die *Hagen-Poiseuillesche Gleichung*. Aber auch für die Wärmeübertragung existieren einige geschlossene Ausdrücke. Im folgenden werden derartige Lösungen für Strömungen mit Reibung abgeleitet.

Die Energiegleichung für die ausgebildete laminare Rohrströmung mit konstanten Stoffwerten lautet

$$w \rho c \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \lambda \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) \quad (1)$$

wenn, wie üblich, $\partial^2 \vartheta / \partial x^2$ gegen das viel größere $\partial^2 \vartheta / \partial r^2$ vernachlässigt wird. Zu Gl. (1) tritt noch die Geschwindigkeitsverteilung

$$w(r) = 2 \bar{w} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1a)$$

Hat die Rohrwandtemperatur bei $x = 0$ einen Sprung und ist im übrigen konstant, so haben wir das von *Graetz* und *NuBelt* behandelte Problem vor uns. Obwohl die Temperaturverteilung für alle $x > 0$ von x abhängt, strebt die *NuBelt-Zahl* einem Endwert (3,65) zu.

Eine sehr einfache Lösung entsteht, wenn $\partial \vartheta / \partial x = A = \text{const}$ gesetzt wird. Das bedeutet, daß aus der partiellen Differentialgleichung [Gl. (1)] eine gewöhnliche wird, die dem Lösungsansatz

$$\vartheta = Ax + \vartheta_r(r) \quad (2)$$

entspricht. Die Temperaturverteilung $\vartheta_r(r)$ ist unabhängig von x und ergibt die ebenfalls von x unabhängige *NuBelt-Zahl*¹⁾ $Nu = 48/11 = 4,364$, die sich im Gegensatz zum *Graetz-NuBelt-Problem* in geschlossener Form ausrechnen läßt. Die Annahme $\partial^2 \vartheta / \partial x^2 = 0$ ist für diesen Fall korrekt.

Die Möglichkeiten einer geschlossenen Lösung von Gl. (1) durch den Ansatz nach Gl. (2) werden offenbar dadurch nicht gefährdet, daß zu der rechten Seite von

*) Vorgetragen auf der internen Arbeitssitzung des Ausschusses „Wärmeaustauscher und Verdampfer“ der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik am 25. April 1955 in Bad Homburg; vgl. diese Ztschr. 27, 436 [1955].

Gl. (1) weitere Funktionen von r hinzugefügt werden, solange sich diese Funktionen integrieren lassen. Das ist aber z. B. für den Ausdruck $\eta (dw/dr)^2$ der Fall, der in ausgebildeter rotationssymmetrischer Strömung als einziger aus der Dissipationsfunktion übrigbleibt. Demnach lautet die Energiegleichung mit Berücksichtigung der Reibungswärme für das Kreisrohr

$$\frac{2 \bar{w} A}{a} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) = \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\vartheta}{dr} + \frac{16 \bar{w}^2 \eta}{\lambda} \frac{r^2}{R^4} \quad (3)$$

In dieser Gleichung ist der Lösungsansatz nach Gl. (2) benutzt, wobei ϑ für ϑ_r geschrieben werden soll, da wir uns im folgenden nur noch mit den von der Rohrlänge x unabhängigen Temperaturverteilungen beschäftigen wollen. Ferner wird die Temperaturleitzahl $a = \lambda/c\rho$ verwendet und die parabolische Geschwindigkeitsverteilung nach Gl. (1a) eingesetzt.

Lösungen für das Kreisrohr

Durch diese einleitenden Betrachtungen, die die Möglichkeiten geschlossener Lösungen demonstrieren sollten, haben wir in Gl. (3) bereits die Ausgangsgleichung für das Kreisrohr bereitgestellt. Setzt man die Temperatur der Rohrwand gleich Null ($\vartheta = 0$ für $r = R$) und berücksichtigt, daß in der Rohrachse ($r = 0$) eine endliche Temperatur herrschen muß, so lautet die Lösung von Gl. (3)

$$\frac{\vartheta(r)}{B} = \left(-\frac{3}{8} + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{1}{8} \frac{r^4}{R^4} \right) + C \left(1 - \frac{r^4}{R^4} \right) \quad (4)$$

Darin sind die Abkürzungen

$$B = \frac{\bar{w} A R^2}{a}, \quad C = \frac{\bar{w} \eta a}{\lambda A R^2} \quad \text{und} \quad BC = \frac{\eta \bar{w}^2}{\lambda}$$

verwendet. Die durch die Reibungswärme herrührende Temperaturverteilung $BC(1 - r^4/R^4)$ überlagert sich dem