

Berechnung der kritischen Daten der verzweigten Paraffin-Kohlenwasserstoffe*)

Von Prof. Dr. phil. L. RIEDEL

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

Die früher entwickelten „additiven“ Methoden zur Abschätzung der kritischen Daten von organischen Verbindungen werden speziell für die Paraffinkohlenwasserstoffe durch Einführen eines weiteren Strukturparameters so verfeinert, daß es möglich ist, die bisher für diese Stoffgruppe gemessenen Werte der kritischen Temperatur, des kritischen Druckes und des kritischen Volumens ausnahmslos nahezu innerhalb der Meßgenauigkeit rechnerisch wiederzugeben. Auf dieser Basis werden die bisher noch nicht bekannten kritischen Daten sämtlicher Isomere des Nonans und des Decans berechnet und tabelliert.

Problemstellung

Zur Berechnung der thermischen Eigenschaften nicht-assoziiierender Flüssigkeiten oder Gase mit Hilfe des erweiterten Korrespondenzprinzips¹⁾ müssen die kritischen Größen bekannt sein. Da zuverlässige Meßwerte nur für eine verhältnismäßig kleine Zahl von Stoffen vorliegen, kommt den verschiedenen Methoden zur Abschätzung der kritischen Daten große praktische Bedeutung zu. In den Jahren 1949²⁾ und 1952³⁾ veröffentlichte der Verfasser zwei Arbeiten, in denen an Hand umfangreicher Tabellen gezeigt wurde, daß sich die aus dem Molekulargewicht M und dem kritischen Druck p_k zu berechnende Größe $\mu = \sqrt{M/p_k}$, sowie das *Guldbergsche* Verhältnis $\vartheta_s = T_s/T_k$ der absoluten Temperatur des normalen Siedepunktes T_s zur kritischen Temperatur T_k für organische Verbindungen in guter Annäherung additiv verhalten, d. h. in homologen Reihen gleichmäßig ansteigen und allgemein durch gleichartige Substitutionen stets um nahezu gleiche Beträge verändert werden. Man kann daher aus den für eine bestimmte Stoffgruppe vorliegenden Meßwerten für T_k und p_k zunächst die entsprechenden Atom- bzw. Substitutionsinkremente bestimmen und dann daraus umgekehrt für noch nicht untersuchte Verbindungen ϑ_s und μ , sowie T_k und p_k berechnen.

Diese Arbeiten wurden im Jahre 1955 von *Lydersen*⁴⁾ noch einmal aufgegriffen und teilweise erweitert und verbessert. Die in der Zwischenzeit bekannt gewordenen Werte der kritischen Temperaturen der höheren normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe ließen klar erkennen, daß ϑ_s mit der Zahl der Kohlenstoffatome tatsächlich nicht linear ansteigt, so daß man bei vielatomigen Verbindungen erhebliche Abweichungen erhält, wenn man ϑ_s als streng additive Größe betrachtet. *Lydersen* schlug daher vor, ϑ_s nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$\vartheta_s = 0,567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \quad (1)$$

Darin bezeichnet $\sum \Delta_T$ die auf Grund der Struktur der Verbindung zu berechnende Summe aus den entsprechenden Atom- bzw. Gruppeninkrementen, deren Werte in einer Tabelle angegeben wurden. Auf diese Weise lassen sich die systematischen Abweichungen bei den höheren Paraffinen tatsächlich wesentlich verringern, aber nicht ganz beseitigen.

Um die Unterschiede der Werte von ϑ_s und μ für die verzweigten Paraffin-Kohlenwasserstoffe gegenüber den Werten für die entsprechenden normalen Verbindungen zu berücksichtigen, übernahm *Lydersen* das bereits vom Verfasser benutzte Schema, nach welchem primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Kohlenstoffatome unterschieden werden, je nachdem, ob diese an jeweils ein, zwei, drei oder vier weitere C-Atome gebunden sind.

Eine solche Differenzierung wird jedoch den experimentellen Daten keineswegs vollständig gerecht, wie Tabelle 1 zeigt. Die drei darin genannten Verbindungen enthalten übereinstimmend je vier primäre und drei sekundäre C-Atome, sowie ein quartäres C-Atom und sollten daher dieselben Werte von ϑ_s und μ (oder wegen des gleichen Molekulargewichtes auch von p_k) besitzen, was jedoch keineswegs der Fall ist. Die verhältnismäßig großen

Tabelle 1: ϑ_s und p_k für drei Octan-Isomere

Substanz	$\vartheta_s = T_s/T_k$	p_k [Atm]
2,2-Dimethylhexan	0,6882	25,6
3,3-Dimethylhexan	0,6826	27,2
3-Methyl-3-äthylpentan	0,6769	28,9

Abweichungen bei diesen und anderen Verbindungen führen zu dem Ergebnis, daß Fehler von etwa 8 Grd in T_k und von über 10% in p_k , welche die Meßgenauigkeit erheblich überschreiten, bei diesem Rechenverfahren in Einzelfällen unvermeidlich sind. Nun hatten wir es als einen großen Vorzug dieser „additiven Verfahren“ bezeichnet³⁾, schmiegsam und entwicklungsfähig zu sein, indem nicht nur die Zahlenwerte des Inkrementensystems den besten jeweils vorliegenden Meßergebnissen angepaßt werden können, sondern sich dieses System selbst grundsätzlich beliebig erweitern und verfeinern läßt, bis es den empirischen Werten völlig gerecht wird. Damit ergab sich die Aufgabe, für die isomeren Paraffin-Kohlenwasserstoffe ein Inkrementenschema aufzufinden, welches die Meßwerte innerhalb enger Genauigkeitsgrenzen darstellen und eine zuverlässige Vorausberechnung der kritischen Größen noch nicht untersuchter Verbindungen ermöglichen sollte.

Einführung einer neuen Größe

Zunächst schien es wünschenswert, die zur Berechnung der Inkremente aus bekannten ϑ_s -Werten etwas umständliche quadratische Beziehung von *Lydersen* (Gl. (1)) durch eine einfachere zu ersetzen, die außerdem auch die Meßwerte noch genauer wiedergeben sollte. Es zeigte sich, daß die sehr leicht zu berechnende Größe

$$\Theta = \frac{\vartheta_s}{1 - \vartheta_s} = \frac{T_s}{T_k - T_s} \quad (2)$$

allen Wünschen gerecht wird. Sie steigt bei den normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffen innerhalb der Meßgenauigkeit linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome an und kann daher auch bei vielatomigen Verbindungen als additiv angesehen werden. Zur Berechnung von T_k bei bekanntem Θ erhält man:

$$T_k = T_s \cdot \frac{1 + \Theta}{\Theta} \quad (3)$$

Wir werden im folgenden stets mit Θ (an Stelle von ϑ_s) als additiver Größe rechnen und möchten empfehlen, künftig auch bei anderen Stoffgruppen stets von dieser Größe auszugehen.

*) Über diese Untersuchung wurde in etwas anderer Form erstmalig auf dem Thermodynamik-Kolloquium des Ausschusses Wärmeforschung der VDI-Fachgruppe Energietechnik am 4. April 1962 in Bad Godesberg berichtet.

Zweckmäßige Vereinfachung

Nach dem früher von uns benutzten und von *Lydersen* übernommenen Rechenschema ergibt sich für den Wert E irgendeiner additiven Eigenschaft eines Paraffin-Kohlenwasserstoffes die allgemeine Beziehung

$$E = E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + n_4 E_4 \quad (4).$$

Darin bezeichnen n_1 (bis n_4) die Anzahl der primären (bis quartären) Kohlenstoffatome in der betreffenden Verbindung, während E_1 (bis E_4) das dem primären (bis quartären) C-Atom zukommende Inkrement und E_0 eine Konstante darstellen. Für die Gesamtzahl n der C-Atome erhält man zunächst

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n \quad (5).$$

Ferner liefert die Abzählung der Bindungen zwischen je zwei C-Atomen die Beziehung

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 = 2(n-1) \quad (6).$$

Man kann daher n_1 und n_2 als lineare Funktionen von n , n_3 und n_4 ausdrücken und statt Gl. (4) allgemein (unter Verwendung neuer Bezeichnungen für die Inkremente) auch schreiben:

$$E = A + nB + n_3 C + n_4 D \quad (7).$$

Für die Reihe der Normalparaffine wird

$$E_n = A + nB \quad (8).$$

Die Abweichung des Wertes einer Eigenschaft eines isomeren Paraffin-Kohlenwasserstoffes gegenüber der entsprechenden normalen Verbindung ergibt sich somit zu:

$$\Delta E = E_{is} - E_n = n_3 C + n_4 D \quad (9).$$

Es ist sehr zweckmäßig, von vornherein stets von den Gleichungen (8) und (9) auszugehen, d. h. mit den Werten E_n für die Normalparaffine und den Differenzen ΔE für die Isomere zu rechnen.

Einführung des Strukturparameters

Zur Berechnung der Werte $\Delta E = E_{is} - E_n$ für verschiedene physikalische Eigenschaften der Paraffin-Kohlenwasserstoffe wurde von *Greenshields* und *Rossini*⁵⁾ eine Anzahl Gleichungen empfohlen, von denen die für die Molrefraktion besonders einfach ist. Sie entspricht unserer Gl. (9), enthält jedoch auf der rechten Seite noch ein weiteres Glied, welches einer Größe ΔP proportional ist, die wir hier kürzer mit m bezeichnen wollen. P bezeichnet die Anzahl der Paare von C-Atomen in einem Paraffin-Kohlenwasserstoff, die drei Bindungslängen voneinander entfernt sind („three bonds apart“) und ΔP ist wieder gleich $P_{is} - P_n$. Während die Angabe von n_3 und n_4 den Einfluß der nächsten und übernächsten Nachbarn auf den Atomwert einer Eigenschaft zu berücksichtigen gestattet, ermöglicht die Einführung der Größe $m = \Delta P$ auch eine pauschale Berücksichtigung der drittnächsten Nachbarn und liefert somit eine erste Erweiterung des bisher benutzten, unzulänglichen Inkrementenschemas.

Obwohl man bei der großen Vielfalt der möglichen Isomere der höheren Paraffine von vornherein kaum erwarten durfte, durch Hinzunahme einer einzigen weiteren, von der Struktur abhängigen Größe ein Inkrementenschema zu erhalten, welches die aus den gemessenen kritischen Daten ermittelten Θ - und μ -Werte für sämtliche untersuchten Paraffin-Kohlenwasserstoffe befriedigend genau wiederzugeben gestattet, schien es doch lohnend, damit einen ersten Versuch zu machen. Der Erfolg war überraschend: durch die Einführung von $m = \Delta P$ entsprechend der damit an Stelle von Gl. (9) tretenden Beziehung:

$$\Delta E = E_{is} - E_n = n_3 C + n_4 D + m F \quad (10)$$

gelingt es tatsächlich, das Rechenverfahren so zu verfeinern, daß bei allen Paraffin-Kohlenwasserstoffen, deren kritische Daten gemessen wurden, der Fehler in T_k unter 1 °C und in p_k unter 1,6% bleibt, was im allgemeinen etwa der Unsicherheit der Meßwerte entspricht.

Für die drei in Tabelle 1 angeführten Substanzen ergibt sich beispielsweise P der Reihe nach zu 5; 7 und 9. Da der Wert für n -Octan ebenfalls 5 beträgt, wird m für die drei Isomere gleich 0; 2 und 4. Diesem gleichmäßigen Anstieg von m entspricht nun tatsächlich die sehr genau ebenfalls gleichmäßige Änderung von ϑ_s und p_k , wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Neben der Größe $m = \Delta P$ treten in den von *Greenshields* und *Rossini*⁵⁾ angegebenen Gleichungen zur additiven Berechnung des Molvolumens der Flüssigkeit, der Standard-Bildungswärme und der Verdampfungswärme bei 25 °C, sowie der absoluten Siedetemperaturen für 10 bzw. 760 Torr Druck noch weitere Strukturparameter auf, deren Einführung u. E. hauptsächlich deshalb notwendig war, weil alle diese Eigenschaften nicht als additiv im strengeren Sinne angesehen werden dürfen. Da Gl. (10) für die Berechnung von Θ und μ alles leistet, was bei der Genauigkeit der heute vorliegenden Meßwerte für die kritischen Daten überhaupt erwartet werden darf, kann hier auf die Diskussion derartiger weiterer Parameter verzichtet werden.

Additivität des kritischen Volumens und des Nullpunktvolumens

Neben Θ und μ erweist sich auch das kritische Molvolumen V_k als eine weitgehend additive Größe, wofür *Lydersen*⁴⁾ ebenfalls Inkremente entsprechend unserem früheren Rechenschema angegeben hat. Die z. T. erheblichen Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten können auch in diesem Falle durch Berücksichtigung der Größe m gemäß Gl. (10) weitgehend reduziert werden.

Auf Grund des erweiterten Theorems der übereinstimmenden Zustände¹⁾ (Teil II) läßt sich aus einem Meßwert für die Flüssigkeitsdichte mit Hilfe einer universellen Funktion der reduzierten Temperatur ein Nullpunktvolumen V_0 berechnen, welches sich, wie der Verfasser¹⁾ zeigen konnte, hinsichtlich bestimmter Substitutionen in einfachen Kohlenwasserstoffen ebenfalls sehr genau additiv verhält. Auch diese Größe kann für beliebige verzweigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Gl. (10) mit sehr befriedigender Genauigkeit vorausberechnet werden.

Bestimmung der Inkremente

In Tabelle 2 sind vom Propan (C_3) bis zum Octan (C_8) sämtliche Isomere angeführt, wobei die Stoffbezeichnung (Spalte 2) in nicht mißverständlicher Weise abgekürzt wurde ($M = \text{Methyl}$; $\text{Ä} = \text{Äthyl}$). Spalte 3 enthält die Werte der drei hier interessierenden Strukturparameter n_3 , n_4 und m , welche für die Normalparaffine natürlich sämtlich verschwinden. In den weiteren Spalten findet man jeweils unter „exp.“ die experimentell bestimmten Werte für T_s , T_k , p_k und V_k , die fast stets den „Selected Values“ des Amer. Petroleum-Instituts⁶⁾ entnommen wurden. Nur für die Werte der kritischen Temperaturen von n -Octan bis n -Dodecan (C_8 , C_9 bis C_{12}) wurden die u. E. genaueren Meßergebnisse von *Ambrose*, *Cox* und *Townsend*⁷⁾ aus dem Jahre 1960 herangezogen. Die unter $V_0(\text{exp.})$ stehenden Werte wurden aus einem Meßwert für die Flüssigkeitsdichte (fast stets bei 20 °C) auf Grund des erweiterten Theorems der übereinstimmenden Zustände nach dem vom Verfasser angegebenen Verfahren¹⁾ (Teil II) ermittelt. Entsprechendes gilt für die hier nur der Vollständigkeit wegen angeführten Werte des kritischen Parameters α_k , der aus den Meßwerten für T_s , T_k und p_k bestimmt wurde¹⁾ (Teil I).

Ebenfalls mit Hilfe dieser Werte wurden zunächst für alle in Tabelle 2 genannten Verbindungen die Größen $\Theta = T_s/(T_k - T_s)$ und $\mu = \sqrt{M/p_k}$ berechnet. Den empirischen Werten der vier additiven Größen Θ , μ , V_k und V_0 mußte dann nach Gl. (8) und (10) das Inkrementensystem A , B , C , D und F möglichst genau angepaßt werden. Dies

Tabelle 2: Strukturparameter (n_3, n_4, m), Siedetemperatur T_s [°K], gemessene (exp.) und nach *Riedel* (Rie.) bzw. nach *Lydersen* (Lyd.) berechnete kritische Daten T_k, p_k, α_k (krit. Parameter) und V_k sowie Nullpunktvolumen V_0 für Paraffin-Kohlenwasserstoffe. In Spalte 2 steht M für Methyl und A für Äthyl.

Nr.	Stoff	n_3	n_4	m	T_s [°K]	T_k [°K]			p_k [Atm]			α_k	V_k [cm ³ /mol]			V_0 [cm ³ /mol]	
						exp.	exp.	Rie.	Lyd.	exp.	Rie.		Lyd.	exp.	Rie.	Lyd.	exp.
1	C ₃	0	0	0	231,1	370,0	370,2	370,7	42,0	42,4	42,3	6,54	200	195	205	54,3	53,5
2	C ₄	0	0	0	272,7	425,2	424,4	425,7	37,5	37,3	37,3	6,78	255	253	260	68,4	68,0
3	2M-C ₃	1	0	-1	261,5	408,1	408,1	412,6	36,0	35,8	38,5	6,71	263	259	256	69,2	69,0
4	C ₅	0	0	0	309,2	469,8	469,0	470,6	33,3	33,1	33,2	7,04	311	311	315	82,8	82,5
5	2M-C ₄	1	0	0	301,0	461,0	460,1	462,7	32,9	33,4	33,9	6,90	308	309	311	82,9	82,5
6	2,2M-C ₃	0	1	-2	282,7	433,8	434,0	441,3	31,6	32,1	33,9	6,77	303	312	301	84,1	84,5
7	C ₆	0	0	0	341,9	507,9	506,9	508,3	29,9	29,7	29,7	7,27	368	369	370	97,2	97,0
8	2M-C ₅	1	0	0	333,4	498,1	497,7	500,2	29,9	29,9	30,4	7,17	367	367	366	97,2	97,0
9	3M-C ₅	1	0	1	336,4	504,4	504,6	504,7	30,8	31,0	30,4	7,14	367	359	366	96,2	96,0
10	2,2M-C ₄	0	1	0	322,9	489,4	488,7	491,5	30,7	31,1	30,4	6,94	359	354	356	97,1	97,0
11	2,3M-C ₄	2	0	1	331,2	500,3	500,4	501,7	31,0	31,3	31,0	6,98	358	357	362	96,3	96,0
12	C ₇	0	0	0	371,6	540,2	539,8	540,6	27,0	26,9	26,9	7,53	426	427	425	111,5	111,5
13	2M-C ₆	1	0	0	363,2	531,1	530,9	532,9	27,2	27,0	27,4	7,42	428	425	421	111,6	111,5
14	3M-C ₆	1	0	1	365,0	535,6	535,8	535,5	28,1	27,9	27,4	7,41	418	417	421	110,6	110,5
15	3A-C ₆	1	0	2	366,6	540,8	540,5	537,9	28,6	28,9	27,4	7,33	416	409	421	109,2	109,5
16	2,2M-C ₅	0	1	0	352,4	520,9	521,5	523,9	28,4	28,0	27,4	7,27	404	412	411	111,6	111,5
17	2,3M-C ₅	2	0	2	362,9	537,8	538,6	537,2	29,2	29,1	27,9	7,28	405	407	417	109,5	109,5
18	2,4M-C ₅	2	0	0	353,7	520,3	520,3	523,5	27,4	27,2	27,9	7,31	420	423	417	111,7	111,5
19	3,3M-C ₅	0	1	2	359,2	536,3	536,5	534,0	30	30,0	27,4	7,18	—	396	411	109,7	109,5
20	2,2,3M-C ₄	1	1	2	354,0	531,5	532,5	531,1	29,8	30,2	27,9	7,06	394	394	407	109,8	109,5
21	C ₈	0	0	0	398,8	568,6	568,8	568,6	24,6	24,5	24,6	7,78	486	485	480	125,9	126,0
22	2M-C ₇	1	0	0	390,8	561	560,5	561,6	24,8	24,6	25,0	7,70	489	483	476	126,2	126,0
23	3M-C ₇	1	0	1	392,1	565	564,5	563,4	25,6	25,4	25,0	7,61	478	475	476	125,1	125,0
24	4M-C ₇	1	0	1	390,9	563	562,8	561,7	25,6	25,4	25,0	7,62	476	475	476	125,1	125,0
25	3A-C ₆	1	0	2	391,7	567	566,2	562,9	26,4	26,2	25,0	7,57	466	467	476	123,9	124,0
26	2,2M-C ₆	0	1	0	380,0	552	551,1	552,8	25,6	25,4	25,0	7,43	467	470	466	125,9	126,0
27	2,3M-C ₆	2	0	2	388,8	566	565,4	563,2	26,6	26,3	25,4	7,46	461	465	472	124,1	124,0
28	2,4M-C ₆	2	0	1	382,6	555	554,1	554,3	25,8	25,5	25,4	7,48	466	473	472	125,3	125,0
29	2,5M-C ₆	2	0	0	382,3	552	551,5	553,8	25,0	24,8	25,4	7,51	478	481	472	126,3	126,0
30	3,3M-C ₆	0	1	2	385,1	564	563,1	560,2	27,2	27,0	25,0	7,38	450	454	466	124,3	124,0
31	3,4M-C ₆	2	0	3	390,9	571	570,8	566,3	27,4	27,1	25,4	7,44	452	457	472	123,2	123,0
32	2M-3A-C ₅	2	0	3	388,8	568	567,7	563,2	27,4	27,1	25,4	7,44	450	457	472	122,9	123,0
33	3M-3A-C ₅	0	1	4	391,4	578	577,3	569,4	28,9	28,8	25,4	7,32	435	438	466	122,3	122,0
34	2,2,3M-C ₅	1	1	3	383,0	567	566,2	561,9	28,2	28,1	25,4	7,22	437	444	462	123,4	123,0
35	2,2,4M-C ₅	1	1	0	372,4	544,3	543,4	546,4	25,5	25,6	25,4	7,31	482	468	462	125,9	126,0
36	2,3,3M-C ₅	1	1	4	387,9	576	576,0	569,1	29,0	29,0	25,4	7,22	433	436	462	122,4	122,0
37	2,3,4M-C ₅	3	0	3	386,6	568	568,1	564,8	27,6	27,3	25,8	7,34	447	455	468	123,0	123,0
38	2,2,3,3M-C ₄	0	2	4	379,5	—	571,3	564,4	—	30,0	25,4	7,02	—	423	452	121,9	122,0
39	C ₉	0	0	0	424,0	594,6	594,8	593,3	22,5	22,5	22,6	8,00	543	543	535	140,4	140,5
40	C ₁₀	0	0	0	447,3	617,6	618,0	615,3	20,8	20,8	20,9	8,23	602	601	590	154,9	155,0
41	C ₁₁	0	0	0	469,1	638,7	639,2	635,1	19,2	19,3	19,4	8,43	660	659	645	169,4	169,5
42	C ₁₂				489,4	658,3	658,5	653,2	17,9	18,0	18,1	8,62	718	717	700	184,0	184,0
43	C ₁₃				508,6	677	676,4	669,7	17	16,9	17,0	8,83	780	775	755	198,4	198,5
44	C ₁₄				526,7	695	693,0	685,3	16	16,0	16,0	8,95	830	833	810	213,0	213,0
45	C ₁₅				543,9	710	708,5	700,0	15	15,1	15,1		890	891	865	227,7	227,5
46	C ₁₆				560,0	725	722,7	712,7	14	14,3	14,4		950	949	920	242,2	242,0
47	C ₁₇				575,0	735	735,7	727,4	13	13,6	13,6		1000	1007	975	257,2	256,5
48	C ₁₈				589,3	750	747,9	740,5	13	12,9	12,7		1100	1065	1030	271,8	271,0
49	C ₁₉				602,9	760	759,4	753,4	12	12,3	12,4		1100	1123	1085	286,1	285,5
50	C ₂₀				615,9	775	770,3	766,2	11	11,8	11,9		1200	1181	1140	300,7	300,0

ist eine verhältnismäßig schwierige Aufgabe, die sich nur mit einer gewissen Willkür lösen läßt, wenn das Rechen-schemata nicht genau paßt, wie dies bei dem früher benutz-ten Inkrementensystem der Fall war. Dagegen treten kei-nerlei Schwierigkeiten auf, wenn das System der Erfah-rung entspricht, so daß die verbleibenden Unstimmigkeiten praktisch nur durch die Genauigkeit der vorliegenden Meßwerte bedingt sind. Dies trifft u. E. für das nach Gl. (10) erweiterte System zu, womit natürlich nicht behauptet werden soll, daß dieses einfache Schema auch zur exakten Darstellung künftiger genauerer Messungen stets ausreichen wird.

Den fast immer mit großer Genauigkeit bekannten em-pirischen Werten von Θ, μ, V_k und V_0 für die Normal-paraffine lassen sich die nach Gl. (8) jeweils zugehörigen Werte der Koeffizienten A und B sehr leicht und zuver-

lässig anpassen. Damit erhält man additiv berechnete und ausgeglichene Werte für die Normalparaffine, mit denen weiter die Differenzen $\Delta\Theta = \Theta_{is} - \Theta_n$ usw. gebildet wurden, die zur Anpassung der Koeffizienten C, D und F gemäß Gl. (10) erforderlich sind. Da von den drei Struk-turparametern n_3, n_4 und m , wie Tabelle 2 zeigt, häufig einer und manchmal sogar zwei null sind, macht auch die Bestimmung geeigneter „Bestwerte“ für C, D und F keine Schwierigkeiten, wenn man sukzessive zunächst C aus allen Verbindungen ermittelt, bei denen n_4 und m ver-schwinden, dann für D alle Isomere heranzieht, für welche $n_4 \neq 0$, aber $m = 0$ ist und schließlich F mit Hilfe aller übrigen Verbindungen bestimmt. Die mit diesen ersten Näherungswerten für C, D und F additiv nach Gl. (10) berechneten Werte für $\Delta\Theta$ usw. zeigen dann im allgemei-nen noch gewisse Abweichungen gegenüber den Erfah-

rungswerten, die sich durch kleine Verbesserungen an den Koeffizienten etwas verringern lassen. Dabei kommt man jedoch sehr schnell an die durch die Unsicherheit der Meßwerte bedingte Grenze der Genauigkeit.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 3 angegebenen Werte der Inkremente A, B, C, D und F zur Berechnung der vier additiven Größen Θ, μ, V_k und V_0 gewonnen. Man erkennt, daß F stets eine durchaus erhebliche Größe besitzt, so daß die Vernachlässigung des letzten Gliedes in Gl. (10) bei Verbindungen mit großen Werten von m zu beträchtlichen Fehlern führen muß. Ferner möchten wir auf die überraschende Tatsache aufmerksam machen, daß die Koeffizienten C und D für V_0 (nicht aber für V_k !) verschwinden, so daß die Unterschiede der Nullpunktsvolumina verschiedener Isomere allein durch den Wert von m bedingt sind. Es ist anzunehmen, daß hinter diesem Ergebnis ein realer physikalischer Sachverhalt steckt, der vielleicht einmal in anderen Zusammenhängen von Interesse sein kann.

Tabelle 3: Werte der Inkremente A, B, C, D und F zur Berechnung von $\Theta = T_s/(T_k - T_s)$, $\mu = \sqrt{M/p_k}$, V_k und V_0 für Paraffin-Kohlenwasserstoffe nach Gl. (8) und (10).

	Θ	μ	V_k	V_0
A	1,250	0,336	21	10,0
B	0,137	0,228	58	14,5
C	-0,043	-0,006	- 2	0,0
D	-0,125	-0,040	-15	0,0
F	-0,029	-0,032	- 8	-1,0

Vergleich der additiv berechneten mit den gemessenen Werten

Wenn man nun umgekehrt mit den in Tabelle 3 angegebenen Koeffizienten nach Gl. (8) bzw. (10) Θ und μ und daraus weiter T_k und p_k , sowie V_k und V_0 berechnet, so erhält man die in Tabelle 2 jeweils unter „Rie.“ angeführten Werte, während unter „Lyd.“ zum Vergleich auch die nach dem früheren Schema von *Lydersen* berechneten Werte mitgeteilt werden.

Abgesehen von den hohen Normalparaffinen, für deren kritische Daten nur rohe Angaben vorliegen, betragen die Absolutwerte der fünf größten Abweichungen in T_k

nach *Lydersen* (Nr. 6, 32, 33, 34, 36) 7,5 — 4,8 — 8,6 — 5,1 — 6,9° (im Mittel 6,6°);

nach *Riedel* (Nr. 5, 7, 20, 26, 28) 0,9 — 1,0 — 1,0 — 0,9 — 0,9 (im Mittel 0,94°).

Die Genauigkeit ist also nach dem neuen Rechenschema etwa siebenmal größer. Wir halten einen solchen Vergleich der größten Abweichungen für angemessener als die meist übliche Berechnung des mittleren Fehlers aller Werte, da hierdurch wegen der großen Zahl einfacher und leicht zu beherrschender Verbindungen im allgemeinen ein zu günstiges Bild entsteht, während man von einem solchen Verfahren verlangen muß, daß es zuverlässig arbeitet, d. h. daß man damit gerade auch die „schwierigen Fälle“ der komplizierteren Verbindungen mit einer gewissen Genauigkeit erfassen kann. Die vorzügliche Übereinstimmung der neuen berechneten mit den Meßwerten für T_k ist geradezu erstaunlich, wenn man berücksichtigt, daß fast alle empirischen T_k -Werte der isomeren Octane nur auf ganze Grade angegeben werden, so daß man wohl von einer Übereinstimmung nahezu innerhalb der Meßgenauigkeit sprechen darf, was auch aus einem Vergleich der Angaben verschiedener Autoren für denselben Stoff hervorgeht, die selten besser als auf etwa 1 grad übereinstimmen.

Für p_k betragen die fünf größten Abweichungen

nach *Lydersen* (Nr. 19, 30, 33, 34, 36): 8,7 — 8,1 — 12,1 — 9,9 — 12,4% (im Mittel 10,2%);

nach *Riedel* (Nr. 5, 6, 10, 16, 20): 1,5 — 1,6 — 1,3 — 1,4 — 1,3% (im Mittel 1,4%).

Auch hier ist die Genauigkeit des neuen Verfahrens rund siebenmal größer als die des alten und entspricht wieder ungefähr der Übereinstimmung der Meßwerte verschiedener Autoren für den gleichen Stoff. Eine Genauigkeit von nur etwa 1,4% im kritischen Druck erscheint zunächst, vom meßtechnischen Standpunkt aus betrachtet, überraschend niedrig. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der kritische Druck gewöhnlich mit Hilfe der kritischen Temperatur aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve im kritischen Gebiet ermittelt wird. Da nun $\alpha = d \ln p / d \ln T$ am kritischen Punkt Werte in der Nähe von 7 annimmt, wird der relative Fehler im Druck $d \ln p = dp/p$ etwa siebenmal größer als der in T . Einer Unsicherheit von 1 grad in T_k entspricht bei einem T_k -Wert von 500°K daher ein Fehler in p_k von 7/500 = 1,4% in Übereinstimmung mit dem oben genannten Mittel der fünf größten Abweichungen nach *Riedel*.

Für das kritische Volumen sind die stärksten Abweichungen

nach *Lydersen* (Nr. 32, 33, 34, 36, 37) 4,9 — 7,1 — 5,7 — 6,7 — 4,7% (im Mittel 5,8%);

nach *Riedel* (Nr. 1, 6, 9, 16, 35) 2,5 — 3,0 — 2,2 — 2,0 — 2,9% (im Mittel 2,5%).

Hier ist die Verbesserung durch das neue System weniger deutlich. Das liegt zweifellos hauptsächlich daran, daß die Meßwerte für V_k weniger zuverlässig sind. So liegt für 2,2,4-Trimethylpentan (Nr. 35) noch ein weiterer Meßwert mit $V_k = 470$ cm³/mol vor⁸⁾, der ausgezeichnet zu dem nach dem neuen Verfahren berechneten Wert paßt, während der in Tabelle 2 genannte Wert die zweitstärkste Abweichung liefert. Wir möchten daher die noch vorhandenen Diskrepanzen einstweilen nicht als einen Beweis dafür ansehen, daß die Methode eine größere Genauigkeit als etwa 2% in V_k nicht zu erreichen gestattet, sondern vielmehr als eine Aufforderung auffassen, die Stoffe, bei denen noch stärkere Abweichungen vorhanden sind, nochmals sorgfältig experimentell zu untersuchen.

Für V_0 betragen (wenn man vom Propan absieht) die größten Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Werten 0,4 cm³/mol, d. h. man kann die Flüssigkeitsdichten für beliebige Isomere mit einer Genauigkeit besser als 0,5% voraussagen. Auch hier glauben wir, daß diese restlichen Differenzen nicht durch die Unzulänglichkeit des Inkrementenschemas bedingt sind, sondern eher dadurch erklärt werden müssen, daß das erweiterte Korrespondenzprinzip in der vorliegenden Form keine genauere Extrapolation der bei 20° C gemessenen Dichten auf den absoluten Nullpunkt zuläßt.

2, 2, 3, 3 - T e t r a m e t h y l b u t a n

Für diesen Stoff (Tab. 2, Nr. 38) findet man in den „Selected Values“⁶⁾ die Werte $T_k = 544,0$ °K und $p_k = 24,5$ Atm. *Kobe* und *Lynn*⁸⁾ weisen jedoch darauf hin, daß hier mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ein Irrtum vorliegt, und daß für diesen Stoff überhaupt noch keine experimentellen Daten bestimmt wurden. Den neu berechneten Daten kommt daher eine große praktische Bedeutung zu, zumal sie verhältnismäßig stark von den nach *Lydersen* berechneten Werten abweichen. Zur Bestimmung von $V_{0(\text{exp.})}$ wurde die neu berechnete kritische Temperatur benutzt. Damit erhält man, wie Tabelle 2 zeigt, vorzügliche Übereinstimmung mit dem additiv berechneten V_0 -Wert.

Eine strengere Möglichkeit zur Prüfung der Konsistenz der berechneten kritischen Daten liefert die Dampfdruckkurve. Aus T_s , T_k und p_k erhält man zunächst mit Hilfe der universellen Dampfdruckformel des erweiterten Korrespondenzprinzips¹⁾ (Teil I) den in Tabelle 2 genannten Wert des kritischen Parameters $a_k = 7,02$. Damit ergeben sich dann umgekehrt für 101,05° und 109,57° C Dampfdruckwerte von 655,5 bzw. 830,8 Torr; während experimentell für diese Temperaturen 655,5 bzw. 831,8 Torr beobachtet wurden⁹⁾. Zu den Dampfdrucken von 5 bzw. 10 Atm werden

Siedetemperaturen von 382,7°K bzw. 489,5°K genannt¹⁰⁾. Zu diesen Temperaturen erhält man nach dem erweiterten Korrespondenzprinzip mit Hilfe der von uns berechneten kritischen Daten die Drucke 4,92 bzw. 9,80 Atm. Da es sich bei diesen Angaben¹⁰⁾ wohl nicht um Meßwerte, sondern vermutlich um Abschätzungen (durch Extrapolation geeigneter Dampfdruckformeln) handelt, kommt diesen Ergebnissen allerdings kein großes Gewicht zu.

Das Verfahren von Forman und Thodos

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben Thodos und Mitarbeiter ein additives Verfahren zur Berechnung von T_k und p_k entwickelt, welches von Forman und Thodos¹¹⁾ speziell auch auf die Paraffin-Kohlenwasserstoffe angewendet wird. Den Ausgangspunkt bilden die Gleichungen $T_k = 8a/27Rb$ und $p_k = a/27b^2$, nach denen sich die kritischen Daten aus den van der Waalsschen Konstanten a und b berechnen lassen (R bezeichnet die universelle Gaskonstante). Diese sind aus den Gleichungen $a^{2/3} = f_a \cdot A$ und $b^{1/4} = f_b \cdot B$ zu bestimmen, worin A und B additiv aus Inkrementen für primäre bis quartäre C-Atome zusammzusetzen sind. Aber diese Inkremente sind im allgemeinen nicht konstant, sondern ändern sich mit der Gesamtzahl n der Kohlenstoffatome in der Verbindung. Die Faktoren f_a und f_b hängen von der Zahl der Seitenketten und von der sogenannten „Wiener-Zahl“ ab, welche die Summe der Abstände (ausgedrückt in CC-Bindungslängen) für alle Paare von C-Atomen in Molekül angibt.

Abgesehen von seiner Kompliziertheit und Unübersichtlichkeit hat dieses Verfahren den großen Nachteil gegenüber der von θ und μ ausgehenden Methode, daß T_k und p_k nicht getrennt ermittelt werden können. Deshalb überträgt sich die Unsicherheit der experimentellen p_k -Werte von über 1% automatisch auch auf die kritische Temperatur, deren Werte daher grundsätzlich nicht genauer wiedergegeben werden können als etwa auf 5 bis 10 grd. Das ist für Dampfdruckberechnungen ein schwerer Nachteil, da der relative Fehler im Druck, in der Nähe des kritischen Gebiets rund siebenmal und am Siedepunkt bereits zehnmal so groß ist wie der in ϑ (oder T_k).

Da Forman und Thodos nur durchschnittliche Abweichungen angeben (0,61% für T_k und 1,06% für p_k), haben wir uns die Mühe gemacht, die isomeren Heptane und Octane einmal sämtlich nachzurechnen. Das Resultat kann als Illustration zu unsern Bemerkungen über den Wert der Angabe von mittleren Fehlern in solchen Fällen angesehen werden. Die fünf größten Abweichungen in T_k betragen 8,4—8,2—10,5—7,6—25,9° und in p_k : 2,4—2,3—3,9—2,7—10,0%. Die zuletzt genannten hohen Werte beziehen sich auf 2,2,4-Trimethylpentan (Nr. 35 der Tab. 2). Das ist besonders bedauerlich, da sich die kritischen Daten gerade dieses Stoffes in einfachster Weise „additiv“ abschätzen lassen, indem man in das 2,2-Dimethylhexan noch einen einfachen Verzweigungspunkt einführt, wobei sich T_k und p_k etwa ebenso stark ändern müssen wie beim Übergang vom n-Octan zum 2-Methylheptan. Auf diese Weise erhält man sofort 543,2°K und 25,8 Atm in sehr befrie-

digender Übereinstimmung mit den Meßwerten. Wenn ein kompliziertes Verfahren in einem derart primitiven Falle so stark versagt, wird man es kaum zur Vorausberechnung unbekannter Daten empfehlen können.

Für Tetramethylbutan erhält man nach Forman und Thodos die Werte $T_k = 594,0°K$ und $p_k = 31,9$ Atm, die allerdings nach dem oben Gesagten kaum viel Vertrauen verdienen, so daß wir mit gutem Gewissen unsere Werte (Tabelle 2, Nr. 38) empfehlen dürfen.

Kritische Daten der verzweigten Nonane und Decane

Obwohl es sicher auch sehr wertvoll ist, wenn es gelingt, eine große Anzahl von zunächst unzusammenhängenden Meßergebnissen mit befriedigender Genauigkeit in ein einfaches und übersichtliches theoretisches Schema einzuordnen, so gewinnt unser Rechenverfahren doch erst praktischen Nutzen, wenn man es zur Vorhersage noch nicht gemessener Daten anwendet. Die ausnahmslos über Erwarten befriedigende Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten kritischen Daten für die in Tabelle 2 angeführten Verbindungen läßt es gerechtfertigt erscheinen, in den Tabellen 4 und 5 die berechneten kritischen Größen für sämtliche Isomere des Nonans und Decans bekanntzugeben, die u. E. großes Vertrauen verdienen und daher mit gutem Gewissen als „vorläufige Bestwerte“ empfohlen werden können. Die Veröffentlichung dieser Werte dürfte auch deshalb sinnvoll sein, weil kaum zu erwarten ist, daß in absehbarer Zeit alle diese Verbindungen im Hinblick auf die kritischen Daten experimentell untersucht werden, obwohl sie andererseits heute schon ein gewisses praktisches Interesse besitzen.

Tabelle 4. Strukturparameter (n_3, n_4, m), Siedetemperatur T_s [°K], berechnete kritische Daten T_k [°K], p_k [Atm], V_k [cm³/mol], Nullpunktvolumen V_0 [cm³/mol], berechnet und gemessen (exp.), und kritischer Parameter α_k für sämtliche isomeren Nonane.

In Spalte 2 steht M für Methyl und A für Athyl.

Nr.	Stoff	n_3	n_4	m	T_s exp.	addit. berechnet				V_0 exp.	α_k
						T_k	p_k	V_k	V_0		
1	C ₉	0	0	0	424,0	594,8	22,5	543	140,5	140,4	7,99
2	2M-C ₈	1	0	0	416,4	587,1	22,6	541	140,5	140,7	7,87
3	3M-C ₈	1	0	1	417,3	590,4	23,2	532	139,5	139,5	7,84
4	4M-C ₈	1	0	1	415,6	588,0	23,2	532	139,5	139,5	7,84
5	3Ä-C ₇	1	0	2	416,2	590,9	23,9	523	138,5	138,3	7,82
6	4Ä-C ₇	1	0	2	414,4	588,4	23,9	523	138,5	137,6	7,82
7	2,2M-C ₇	0	1	0	405,9	578,0	23,3	528	140,5	140,6	7,69
8	2,3M-C ₇	2	0	2	413,7	590,6	24,0	521	138,5	138,5	7,70
9	2,4M-C ₇	2	0	1	406,7	578,4	23,3	530	139,5	139,5	7,73
10	2,5M-C ₇	2	0	1	409,2	582,0	23,3	530	139,5	140,0	7,73
11	2,6M-C ₇	2	0	0	408,4	578,8	22,7	539	140,5	141,0	7,75
12	3,3M-C ₇	0	1	2	410,5	589,0	24,6	510	138,5	138,6	7,63
13	3,4M-C ₇	2	0	3	413,8	592,9	24,7	512	137,5	137,6	7,67
14	3,5M-C ₇	2	0	2	409,2	584,2	24,0	521	138,5	138,6	7,70
15	4,4M-C ₇	0	1	2	408,4	586,0	24,6	510	138,5	138,4	7,63
16	2M-3Ä-C ₆	2	0	3	411,2	589,2	24,7	512	137,5	137,4	7,67
17	2M-4Ä-C ₆	2	0	2	407,0	581,0	24,0	521	138,5	138,4	7,70
18	3M-3Ä-C ₆	0	1	4	413,8	598,4	26,0	492	136,5	136,2	7,57
19	3M-4Ä-C ₆	2	0	4	413,6	594,9	25,4	503	136,5	135,8	7,64
20	2,2,3M-C ₆	1	1	3	406,8	589,4	25,4	499	137,5	137,8	7,48
21	2,2,4M-C ₆	1	1	1	399,7	574,6	24,0	517	139,5	139,3	7,54
22	2,2,5M-C ₆	1	1	0	397,2	568,8	23,4	526	140,5	140,5	7,57
23	2,3,3M-C ₆	1	1	4	410,8	597,6	26,2	490	136,5	136,7	7,45
24	2,3,4M-C ₆	3	0	4	412,2	596,4	25,5	501	136,5	136,4	7,52
25	2,3,5M-C ₆	3	0	2	404,5	580,7	24,1	519	138,5	138,6	7,58
26	2,4,4M-C ₆	1	1	2	403,8	582,7	24,7	508	138,5	138,3	7,51
27	3,3,4M-C ₆	1	1	5	413,6	604,2	26,9	481	135,5	135,8	7,42
28	3,3Ä-C ₅	0	1	6	419,3	611,3	27,6	474	134,5	134,8	7,51
29	2,2M-3Ä-C ₅	1	1	4	407,0	592,1	26,2	490	136,5	136,9	7,45
30	2,3M-3Ä-C ₅	1	1	6	415,2	609,1	27,7	472	134,5	134,6	7,38
31	2,4M-3Ä-C ₅	3	0	4	409,9	593,1	25,5	501	136,5	136,1	7,52
32	2,2,3,3M-C ₅	0	2	6	413,4	614,2	28,6	459	134,5	134,5	7,19
33	2,2,3,4M-C ₅	2	1	4	406,2	594,6	26,3	488	136,5	136,3	7,33
34	2,2,4,4M-C ₅	0	2	0	395,4	572,5	24,1	513	140,5	138,4	7,39
35	2,3,3,4M-C ₅	2	1	6	414,7	612,4	27,9	470	134,5	134,7	7,26

Tabelle 5. Strukturparameter usw. (vgl. Tabelle 4) für sämtliche isomeren Decane.
In Spalte 2 steht P für n-Propyl und iP für Isopropyl.

Nr.	Stoff	n_3	n_4	m	T_s exp.	addit. berechnet				V_0 exp.	α_k
						T_k	p_k	V_k	V_0		
1	C ₁₀	0	0	0	447,3	618,0	20,8	601	155,0	154,9	8,21
2	2M-C ₉	1	0	0	440,0	610,7	20,9	599	155,0	154,8	8,09
3	3M-C ₉	1	0	1	441,0	614,1	21,4	590	154,0	153,9	8,07
4	4M-C ₉	1	0	1	438,9	611,2	21,4	590	154,0	153,9	8,07
5	5M-C ₉	1	0	1	438,3	610,3	21,4	590	154,0	153,8	8,07
6	3Ä-C ₈	1	0	2	441,2	616,3	22,0	581	153,0	152,7	8,04
7	4Ä-C ₈	1	0	2	441,2	616,3	22,0	581	153,0	152,7	8,04
8	2,2M-C ₈	0	1	0	428,2	599,8	21,4	586	155,0	154,7	7,91
9	2,3M-C ₈	2	0	2	437,0	613,5	22,1	579	153,0	153,0	7,92
10	2,4M-C ₈	2	0	1	426,2	596,3	21,5	588	154,0	154,0	7,95
11	2,5M-C ₈	2	0	1	431,2	603,3	21,5	588	154,0	152,5	7,95
12	2,6M-C ₈	2	0	1	431,7	604,0	21,5	588	154,0	154,2	7,95
13	2,7M-C ₈	2	0	0	433,0	603,9	21,0	597	155,0	155,1	7,98
14	3,3M-C ₈	0	1	2	434,4	612,7	22,6	568	153,0	152,6	7,86
15	3,4M-C ₈	2	0	3	439,2	618,7	22,6	570	152,0	151,6	7,89
16	3,5M-C ₈	2	0	2	433,2	608,2	22,1	579	153,0	152,9	7,92
17	3,6M-C ₈	2	0	2	433,2	608,2	22,1	579	153,0	152,9	7,92
18	4,4M-C ₈	0	1	2	434,2	612,4	22,6	568	153,0	153,0	7,86
19	4,5M-C ₈	2	0	3	435,3	613,2	22,6	570	152,0	151,0	7,89
20	4P-C ₇	1	0	2	435,2	608,0	22,0	581	153,0	152,8	8,04
21	4iP-C ₇	2	0	3	433,2	610,2	22,6	570	152,0	152,0	7,89
22	2M-3Ä-C ₇	2	0	3	439,2	618,7	22,6	570	152,0	151,6	7,89
23	2M-4Ä-C ₇	2	0	2	433,2	608,2	22,1	579	153,0	152,8	7,92
24	2M-5Ä-C ₇	2	0	2	432,9	607,7	22,1	579	153,0	152,8	7,92
25	3M-3Ä-C ₇	0	1	4	437,0	620,7	23,7	550	151,0	150,9	7,80
26	3M-4Ä-C ₇	2	0	4	440,2	622,2	23,2	561	151,0	150,5	7,86
27	3M-5Ä-C ₇	2	0	3	434,2	611,6	22,6	570	152,0	151,7	7,89
28	4M-3Ä-C ₇	2	0	4	440,2	622,2	23,2	561	151,0	150,5	7,86
29	4M-4Ä-C ₇	0	1	4	440,2	625,2	23,7	550	151,0	150,9	7,80
30	2,2,3M-C ₇	1	1	3	431,2	613,5	23,2	557	152,0	152,1	7,71
31	2,2,4M-C ₇	1	1	1	420,9	594,6	22,1	575	154,0	153,7	7,77
32	2,2,5M-C ₇	1	1	1	421,2	595,0	22,1	575	154,0	154,0	7,77
33	2,2,6M-C ₇	1	1	0	421,4	593,3	21,5	584	155,0	155,3	7,80
34	2,3,3M-C ₇	1	1	4	433,2	618,6	23,9	548	151,0	151,1	7,68
35	2,3,4M-C ₇	3	0	4	436,2	619,9	23,3	559	151,0	150,7	7,75
36	2,3,5M-C ₇	3	0	3	430,2	609,2	22,7	568	152,0	152,0	7,78
37	2,3,6M-C ₇	3	0	2	428,9	605,2	22,2	577	153,0	153,0	7,81
38	2,4,4M-C ₇	1	1	2	426,2	604,2	22,7	566	153,0	153,2	7,74
39	2,4,5M-C ₇	3	0	3	430,2	609,2	22,7	568	152,0	152,0	7,78
40	2,4,6M-C ₇	3	0	1	418,0	587,8	21,6	586	154,0	154,2	7,83
41	2,5,5M-C ₇	1	1	2	426,0	603,9	22,7	566	153,0	152,4	7,74
42	3,3,4M-C ₇	1	1	5	437,2	626,7	24,5	539	150,0	150,0	7,64
43	3,3,5M-C ₇	1	1	3	428,8	610,1	23,2	557	152,0	151,7	7,71
44	3,4,4M-C ₇	1	1	5	437,2	626,7	24,5	539	150,0	150,0	7,64
45	3,4,5M-C ₇	3	0	5	437,2	623,6	23,9	550	150,0	149,4	7,71
46	2M-3iP-C ₆	3	0	4	436,2	619,9	23,3	559	151,0	150,7	7,75
47	3,3Ä-C ₆	0	1	6	439,5	628,8	25,0	532	149,0	148,2	7,73
48	3,4Ä-C ₆	2	0	5	435,2	617,4	23,8	552	150,0	149,9	7,83
49	2,2M-3Ä-C ₆	1	1	4	432,2	617,2	23,9	548	151,0	150,9	7,68
50	2,2M-4Ä-C ₆	1	1	2	420,2	595,7	22,7	566	153,0	152,6	7,74
51	2,3M-3Ä-C ₆	1	1	6	442,2	636,3	25,2	530	149,0	149,1	7,61
52	2,3M-4Ä-C ₆	3	0	5	437,2	623,6	23,9	550	150,0	149,4	7,71
53	2,4M-3Ä-C ₆	3	0	5	437,2	623,6	23,9	550	150,0	149,4	7,71
54	2,4M-4Ä-C ₆	1	1	4	431,2	615,8	23,9	548	151,0	151,2	7,68
55	2,5M-3Ä-C ₆	3	0	3	430,2	609,2	22,7	568	152,0	152,0	7,78
56	3,3M-4Ä-C ₆	1	1	6	438,2	630,6	25,2	530	149,0	148,9	7,61
57	3,4M-3Ä-C ₆	1	1	7	443,2	640,3	25,9	521	148,0	147,9	7,58
58	2,2,3,3M-C ₆	0	2	6	433,5	630,9	25,9	517	149,0	148,8	7,42
59	2,2,3,4M-C ₆	2	2	5	428,1	617,2	24,6	537	150,0	149,8	7,52
60	2,2,3,5M-C ₆	2	1	3	421,6	603,2	23,4	555	152,0	152,2	7,59
61	2,2,4,4M-C ₆	0	2	2	426,5	611,0	23,3	553	153,0	150,9	7,55
62	2,2,4,5M-C ₆	2	1	2	421,0	600,1	22,8	564	153,0	152,4	7,62
63	2,2,5,5M-C ₆	0	2	0	410,6	583,8	22,1	571	155,0	154,7	7,62
64	2,3,3,4M-C ₆	2	1	7	437,8	636,3	26,0	519	148,0	148,2	7,46
65	2,3,3,5M-C ₆	2	1	4	426,2	612,1	24,0	546	151,0	151,1	7,56
66	2,3,4,4M-C ₆	2	1	6	435,4	630,2	25,3	528	149,0	148,9	7,49
67	2,3,4,5M-C ₆	4	0	5	434,2	622,7	24,1	548	150,0	149,7	7,59
68	3,3,4,4M-C ₆	0	2	8	443,2	650,5	27,4	499	147,0	146,6	7,35
69	2,4M-3iP-C ₅	4	0	5	430,2	617,0	24,1	548	150,0	149,1	7,59
70	2M-3,3Ä-C ₅	1	1	8	447,2	648,6	26,6	512	147,0	146,9	7,54
71	2,2,3M-3Ä-C ₅	0	2	8	441,2	647,6	27,4	499	147,0	146,7	7,35
72	2,2,4M-3Ä-C ₅	2	1	5	428,5	617,8	24,6	537	150,0	149,3	7,52
73	2,3,4M-3Ä-C ₅	2	1	8	442,6	645,9	26,7	510	147,0	147,3	7,42
74	2,2,3,3,4M-C ₅	1	2	8	439,2	648,8	27,5	497	147,0	146,9	7,23
75	2,2,3,4,4M-C ₅	1	2	5	432,5	630,7	25,3	524	150,0	148,3	7,33

Die verschiedenen Isomere wurden in den Tabellen 4 und 5 in derselben abgekürzten Schreibweise bezeichnet wie in Tabelle 2. Bei den Decanen kann auch eine n- oder i-Propylgruppe in der Seitenkette auftreten, welche durch P bzw. iP bezeichnet werden. Die weiteren Spalten enthalten zunächst wieder die drei für das Rechenverfahren wesentlichen Strukturparameter n_3 , n_4 und m , sowie die empirischen Werte von T_s . Dann folgen die mit Hilfe des Inkrementenschemas der Tabelle 3 additiv berechneten Werte von T_k , p_k , V_k und V_0 . In der vorletzten Spalte findet man V_0 -Werte, die aus Meßwerten der Flüssigkeitsdichte (im allgemeinen bei 20°C) unter Benutzung der berechneten kritischen Temperaturen mit Hilfe des erweiterten Korrespondenzprinzips¹⁾ (Teil II) ermittelt wurden. Die letzte Spalte enthält schließlich die aus T_s und den berechneten Werten von T_k und p_k in entsprechender Weise¹⁾ (Teil I) bestimmten Werte für den kritischen Parameter α_k , wodurch die unmittelbare Anwendung der Beziehungen des erweiterten Theorems der übereinstimmenden Zustände¹⁾ für alle diese Stoffe ermöglicht wird.

Der Vergleich der beiden Angaben für V_0 zeigt im allgemeinen sehr befriedigende Übereinstimmung. Ob die starken Abweichungen für Nr. 34 in Tabelle 4 und Nr. 11, 61 und 75 in Tabelle 5 auf fehlerhafte Angaben für die Flüssigkeitsdichten zurückzuführen sind oder ob bei diesen Verbindungen unser Rechen-schemata versagt, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Denkbar ist es natürlich, daß unter den Nonanen und Decanen neue Strukturen auftreten, welche die Einführung weiterer Parameter erforderlich machen. Für 2,2,4,4-Tetramethylpentan und -hexan- sowie für 2,2,3,4,4-Pentamethylpentan (Tab. 4, Nr. 34 und Tab. 5, Nr. 61 und 75) ist diese Annahme vielleicht nicht ganz unwahrscheinlich, zumal auch *Greenshields* und *Rossini*²⁾ in ihren Gleichungen bei derartigen Strukturen neue Parameter einführen. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage wären neue Messungen speziell an diesen Stoffen erwünscht. Dagegen wäre es u. E. durchaus unnötig, sämtliche Isomere von Nonan usw. durchzumessen, da ein großer Teil von ihnen als einfache Homologe der entsprechenden Octan-Verbindungen angesehen werden kann, weshalb die dafür vorausgesagten kritischen Daten sehr zuverlässig sind, was man andererseits von derartigen Meßwerten nicht immer behaupten kann. So mag diese Veröffentlichung auch durch den Hin-

weis eine gewisse Rechtfertigung erfahren, daß sie für eine künftige experimentelle Bearbeitung dieser Stoffgruppe die Grundlage für ein rationelles Arbeitsprogramm liefern könnte.

Eingegangen am 24. Januar 1963 [B 1558]

Literatur

- 1) L. Riedel, Teile I bis VI: diese Ztschr. 26, 83, 259 u. 679 [1954]; 27, 209 u. 475 [1955]; 28, 557 [1956].
- 2) L. Riedel, Z. Elektrochem. 53, 222 [1949].
- 3) L. Riedel, diese Ztschr. 24, 353 [1952].
- 4) A. L. Lydersen, Coll. Eng., Univ. Wisconsin, Eng. Expt. Sta. Rept. 3, Madison, Wisc., 1955.

- 5) J. B. Greenshields u. F. D. Rossini, J. physical. Chem. 62, 271 [1958].
- 6) Amer. Petrol. Inst. Res. Proj. 44: „Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and Related Compounds“, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa. 1953.
- 7) D. Ambrose, J. D. Cox u. R. Townsend, Trans. Faraday Soc. 56, 1452 [1960].
- 8) K. A. Kobe u. R. E. Lynn, Chem. Rev. 52, 152 [1953].
- 9) G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda u. H. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1398 [1944].
- 10) Landolt-Börnstein, 6. Auf., II. Bd., 2. Teil, S. 159 [1960].
- 11) J. Ch. Forman u. G. Thodos, Amer. Inst. chem. Engr. J. 4, 356 [1958].

Bereiche der räumlichen Detonation von Acetylen/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von der Art und Stärke der Zündung

Von Dr. H. FREIWALD und Dr. H. W. KOCH

Deutsch-Französisches Forschungsinstitut Saint-Louis, St. Louis (Ht.-Rhin) France

Herrn Professor Dr. H. Schardin zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

An einigen Beispielen werden Merkmale und Registrierungsmethoden kugelförmiger Gasdetonationen bei freier Ausbreitung im Raum dargestellt. Die Detonationsbereiche von Acetylen/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen wurden in Abhängigkeit von der Art und Stärke der Zündung bestimmt, wobei außer Flammen, Funken und Detonationen auch der Übergang der Detonation im Rohr in eine räumliche untersucht wurde. Die Druckwirkungen räumlicher Gasdetonationen auf die Umgebung wurden gemessen und mit anderen Detonationen verglichen.

In der „Reppe“-Chemie¹⁾ wird Acetylen unter Druck mit anderen Gasen in Gegenwart von Kupferacetylid als Katalysator zu den verschiedensten Verbindungen umgesetzt. Ferner wird Acetylen zum Schweißen benutzt. Da Acetylen im Gemisch mit Luft sehr weite Zünd- oder Explosionsgrenzen zeigt, sollten die Bereiche der räumlichen Detonation dieser Gemische unter Verwendung der verschiedensten Zündquellen bestimmt werden.

Bereiche der Gasexplosion

Mit Luft oder Sauerstoff vorgemischte Gase verbrennen bei normalem Druck im allgemeinen nicht ruhig, sondern explodieren, wobei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 10 bis einige 100 m/s beträgt. Demgegenüber erreichen die Verbrennungsgeschwindigkeiten in nichtvorgemischtem Flammen aus Acetylen und Luft etwa 100 cm/s. Acetylen allein kann in exothermer Reaktion mit großer Geschwindigkeit ähnlich einer Explosion zerfallen. Die Explosionsgrenzen in Luft (Sauerstoff) liegen bei 2 bis 72 (1,6 bis 96) Vol.-% C_2H_2 ^{2,3)}.

An der unteren Explosionsgrenze liegt ein Gemisch vor, das stickstoff-reicher ist als Luft, diese Tatsache ist beim Ersetzen der Luft durch Stickstoff in Acetylen-Entwicklern zur Verminderung der Explosionsgefahr zu beachten.

Räumliche Gasdetonation

Kennzeichen der Gasdetonation

Bei der räumlichen Detonation eines Gasgemisches kann sich die durch eine Zündung eingeleitete Detonation nach allen Richtungen frei ausbreiten. Bei der Gasdetonation ist die exotherme Umsetzung mit einer Stoßwelle gekoppelt, die sich mit konstanter Geschwindigkeit im Bereich von 1500 bis 3000 m/s fortpflanzt. Als Beispiel für die Detonationsgeschwindigkeiten von Acetylen/Luft- bzw. Acetylen/Sauerstoff-Gemischen sind in Abb. 1 die von Breton⁴⁾ in

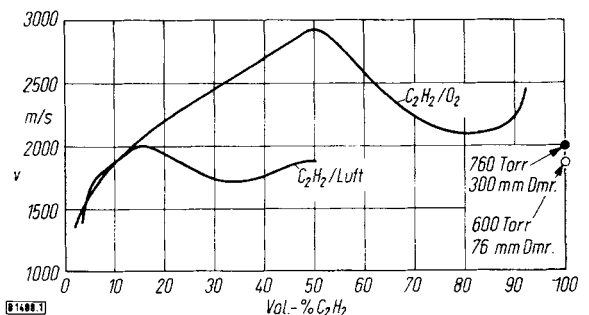


Abb. 1. Detonationsgeschwindigkeit v von Acetylen/Luft- und Acetylen/Sauerstoff-Gemischen in Rohren, nach 4)

Rohren von 14 mm Dmr. gemessenen Werte angegeben. Neuere Messungen⁵⁾ bestätigen im allgemeinen diese Ergebnisse. In Abb. 1 sind Geschwindigkeiten des detonationsähnlichen Zerfalls von Acetylen in Rohren angegeben^{6,7)}. Der bei der Detonation in der Stoßwelle auftretende Druck beträgt etwa 30 bis 40 at⁸⁾, die Detonations-temperatur 2500 bis 3000 °C.

Nachweismethoden der Gasdetonation

Zur Bestimmung der Detonationsbereiche sowie zur Unterscheidung von einer Explosion oder Verpuffung werden neben der optischen Registrierung der selbstleuchtenden Vorgänge Geräte benutzt, die den Druck/Zeit-Verlauf in der Nähe der Gasdetonation aufzeichnen. Geeignet sind hier Kondensator-Mikrophone⁹⁾ und Piezo-Indikatoren sowie Blei-Membrandosensoren¹⁰⁾ oder Blast-Meter¹¹⁾. Außerdem seien hier elektrische Methoden erwähnt, die die Änderung der Elektronen- bzw. Ionendichte messen. Sonden in Verbindung mit elektronischen Kurzzeit-Meßgeräten können hierzu benutzt werden. Schließlich kann die Reflexion von Mikrowellen unter Benutzung des Doppler-Effektes zum Nachweis einer Detonation und zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit herangezogen werden¹²⁾.

¹⁾ Ausführliche Veröffentlichung in Band 42 der Dechema-Monographien, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.