

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemische Technik“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Bestimmung des Gleichgewichtes siedender Stickstoff-Argon-Sauerstoffgemische bei 1000 Torr

Von Dr.-Ing. JOSEF WEISHAUP, Höllriegelskreuth bei München

Für die Aufstellung eines Gleichgewichtsdiagramms des ternären Systems N_2 -Ar- O_2 standen bisher nur Messungen des Phasengleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Dampf der Zweistoffgemische N_2 -Ar¹⁾, N_2 - O_2 ²⁾ und Ar- O_2 ³⁾, sowie einige wenige Meßwerte für das Dreistoffgemisch zur Verfügung. Aus den im Jahre 1935 vorgelegenen Versuchswerten hat H. Hausen⁴⁾ mittels einer aus der Duhem-Marguleschen Beziehung abgeleiteten halbempirischen Gleichung Gleichgewichtsdiagramme des ternären Gemisches für die Drucke 760 mm Hg und 5 at abs berechnet. Da damals die Messungen von Bourbo u. Ischklin⁵⁾ für Ar- O_2 -Gemische noch nicht vorlagen und die Unterlagen für das Dreistoffgemisch unzureichend waren, konnten diese Diagramme nur wenig genau sein. Es ergab sich daher der Wunsch nach einer Neuaufstellung des Gleichgewichtsdiagramms unter Zugrundelegung einer großen Anzahl von Meßwerten auch im Dreistoff-Gebiet. Aus diesem Grunde wurden möglichst genaue Gleichgewichtsmessungen an N_2 -Ar- O_2 -Gemischen, und zwar bei einem Druck von 1000 Torr durchgeführt, weil dieser Druck im Mittel in der oberen Säule einer Lufttrennanlage herrscht.

Die Gleichgewichtsapparatur

Von den verschiedenen Verfahren zur Messung des Gleichgewichtes zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase wurde die statische Methode gewählt⁶⁾. In einem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit etwa zur Hälfte gefüllten, druckfesten Behälter wurden Dampf und Flüssigkeit durch ein Rührwerk in innige Berührung gebracht. Nach vollkommenem Temperatúrausgleich mit dem den Behälter umgebenden Bad und einer angemessenen Wartezeit wurde je eine Flüssigkeits- und Dampfprobe entnommen und analysiert.

Der schon bei der Untersuchung anderer Gemische benutzte und mit einigen Ergänzungen versehene Apparat ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

In dem zylindrischen, starkwandigen Behälter aus Kupfer *a* (62 mm Dmr., 71 mm lichte Höhe) wird ein aus gelochtem Blech bestehender, scheibenförmiger Rührer *b* durch ein Hubwerk *c* mit Motorantrieb auf und ab bewegt, so daß die Rührerscheibe nahezu das ganze lichte Volumen des Behälters bestreicht. Der Behälter taucht in ein Bad *d* von flüssigem Sauerstoff oder Sauerstoff-Stickstoffgemisch. Gefüllt wird der Behälter durch Einkondensieren des vorbereiteten Gemisches aus einer 4-l-Stahlflasche *e*. Ein offenes Quecksilbermanometer *f* erlaubt die Messung des Überdrucks im Behälter *a*. Das Federmanometer *g* diente zur Kontrolle der vor dem Versuch erfolgten Spülung und Einkondensierung. Zur genauen Temperaturmessung im Behälter wurde ein mit reinstem Sauerstoff gefülltes Dampfdruckthermometer *h* verwandt. Die Temperatur der Quecksilberfüllung in Überdruckmanometer und Dampfdruckthermometer wurde mit dem Thermometer *i* gemessen. Zur Entnahme der Flüssigkeitsproben diente ein in den Boden des Behälters bündig einmündendes Entnahmeröhrchen ($2 \times 0,5$ mm), das außerhalb des Bades mit einem Ventil *k* abschließt. Die Dampfproben wurden durch ein in die Deckfläche des Behälters eingeführtes Röhrchen (6×1 mm) über das Ventil *l* entnommen.

Zur Regelung der Temperatur im Thermostatenbad *d* konnte aus einem in einem Sauerstoffbad *m* befindlichen Druckbehälter *n* flüssiger Stickstoff in kleinen Mengen eingespritzt werden, wodurch die Temperatur etwas sank. Für eine gleichmäßige Temperaturverteilung war es notwendig, die Flüssigkeit im Thermostatenbad in Bewegung zu versetzen. Dies erfolgte durch Einleiten von gasförmigem Sauerstoff, Luft oder Stickstoff. Je nach Wahl der

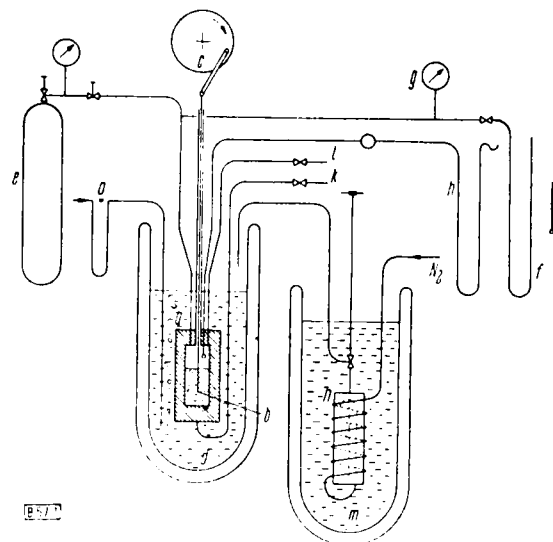


Bild 1
Einrichtung zur Messung des Phasengleichgewichtes Flüssigkeit-Dampf

- a* druckfester Behälter aus Kupfer
- b* Rührer
- c* Hubwerk
- d* Tieftemperatur-Bad
- e* Stahlflasche für Gasvorrat
- f* Quecksilbermanometer für Druckmessung im Behälter
- g* Federmanometer
- h* Dampfdruckthermometer
- i* Thermometer
- k* Entnahmeröhr für Flüssigkeitsprobe
- l* Entnahmeröhr für Dampfprobe
- m* Sauerstoffbad
- n* Vorrichtung zur Kondensation von N_2
- o* Strömungsmesser für Bulkergas

Gasart konnte durch dieses Verfahren allein schon ein kleiner Temperaturgang kompensiert werden, so daß sich oft lange Zeit das Einspritzen von Flüssigkeit erübrigte. Die eingeleitete Gasmenge wurde am Strömungsmesser *o* kontrolliert. Bei der Untersuchung von Gemischen, deren Sättigungstemperatur über der Temperatur des bei Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs lag, war es nötig, den Behälter *a* einschließlich aller Zuleitungen über dem Spiegel des flüssigen Sauerstoffs im Vakuummantel-Gefäß *d* anzuordnen. Eine am Behälter *a* angebrachte Krone aus Kupfer mit nach unten gerichteten Zacken (in Bild 1 nicht gezeichnet) tauchte in die Badflüssigkeit. Das Gefäß *d* stand auf einem

¹⁾ G. Holst u. L. Hamburger, Z. phys. Chem. 92, 513/539 [1916].

²⁾ B. F. Dodge u. A. K. Dunbar, J. Amer. Chem. Soc. 49, 591/610 [1927].

³⁾ P. Bourbo u. I. Ischklin, Physica 3, 1067/1081 [1936] u. Phys. Z. d. Sowjetunion 10, 271/291 [1936].

⁴⁾ H. Hausen, Forsch. Ing.-Wes. 6, 9/22 [1935].

⁵⁾ M. Rahmann: The separation of gases, Oxford 1940, S. 35.

Drehschemel, so daß durch Drehen die Eintauchtiefe der Zacken beliebig verändert werden konnte. Damit ließ sich die Behältertemperatur sehr genau einregeln. Der Kopf des Behälters *a* mit den verschiedenen Zuleitungen wurde für dieses Regelverfahren besonders gut isoliert und noch innerhalb des Vakuummantel-Gefäßes angeordnet.

Durch Vorversuche wurde die zweckmäßigste Füllmenge ermittelt. Bei Füllungen über 70% des Behälters *a* begannen die Dampfproben schwankende Zusammensetzungen anzunehmen, bei Füllungen unter 10% machte sich die Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung durch die Abdampfung der Dampfprobe schon störend bemerkbar. Demnach wurde als Regel für die einzukondensierende Gasmenge eine Füllung von 40 bis 50% festgelegt. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß diese Menge bei argonreichen Gemischen noch zu groß war. Zufolge des stärkeren Schäumens solcher Gemische konnten Flüssigkeitsteilchen in das Dampfentnahmerohr gelangen. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wurde in solchen Fällen der Behälter nur zu 30% mit Flüssigkeit gefüllt und die Rührgeschwindigkeit von 45 auf 18 Hübe je Minute herabgesetzt.

Durchführung der Versuche

Nach kurzem Spülen der Apparatur wurde das in der Stahlflasche *c*, Bild 1, vorbereitete Gasgemisch von der gewünschten Zusammensetzung in den Behälter *a* einkondensiert. Hiernach wurde bei laufendem Rührwerk die Badtemperatur mit den oben beschriebenen Maßnahmen so einreguliert, daß der gewünschte Überdruck (Gesamtdruck = 1000 Torr) sich einstellte. War dies erreicht, dann wurde das Ventil *l* am Dampfproberohr so weit geöffnet, daß stündlich etwa 700 cm³ abströmten. In der Folgezeit wurden alle 10 bis 15 min der Überdruck im Behälter *a*, der Druck im Dampfdruckthermometer und die Temperatur der Quecksilbersäule gemessen. Sobald der Beharrungszustand erreicht war, wurden Analysenproben in folgender Weise entnommen: Die Dampfprobe mit der erwähnten Abströmgeschwindigkeit, die Flüssigkeitsprobe so schnell wie erreichbar, und zwar zu dem Zeitpunkt, in dem die Dampfprobenflasche zur Hälfte gefüllt war. Hierdurch erhielt man diejenige Flüssigkeitszusammensetzung, die nach Abzug der halben Dampfprobe sich einstellte und die schließlich der mittleren Zusammensetzung der Dampfprobe zugeordnet werden konnte, weil die Gleichgewichtskurve innerhalb des kleinen Bereichs der Zusammensetzungsänderung während der Dampfprobenentnahme praktisch linear verläuft. Bei jedem Versuch wurden nacheinander drei Probenpaare, die Vor-, Haupt- und Nachproben, entnommen. Für das erste und letzte Probenpaar dienten als Probenflaschen Glasgefäße von 200 cm³ Inhalt mit angesäuertem Sperrwasser. Die Sauerstoffanalyse dieser Proben wurde noch während des Versuchs durchgeführt und ergab so eine Kontrolle des Beharrungszustandes. Die Hauptproben wurden in zwei mit Quecksilber gefüllten Gasometern von etwa 1 l Fassungsvermögen aufgefangen. Für die Versuchsauswertung wurden in den weitaus meisten Fällen nur die Analyseergebnisse der Hauptproben herangezogen. Vor und nach den Messungen wurde schließlich der Barometerstand aufgenommen.

Gasanalysen

Der Sauerstoffgehalt der Vor- und Nachproben wurde mit einem gewöhnlichen Orsat-Apparat bestimmt. Für die Hauptproben wurde der einfache Haldane-Analysenapparat⁶⁾ mit einmaliger Gasfüllung (bis 30% O₂ in der Probe), mit zweimaliger Gasfüllung (bis 60% O₂), sowie der erweiterte Haldane-Apparat⁷⁾ (bis 100% O₂) zur Sauerstoffanalyse verwendet. Schließlich wurde auch ein Orsat-Apparat mit Wassermantelbürette mit 1/6% Teilung benützt. Bei niedrigen O₂-Gehalten wurde mit Pyrogallol, bei höheren Konzentrationen wegen der CO-Abgabe des genannten Absorptionsmittels mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung gearbeitet. Von jeder Probe wurden wenigstens zwei Sauerstoffanalysen ausgeführt.

Zur Ermittlung des Argongehaltes der Flüssigkeits- bzw. Dampfprobe wurde die Dichte des ternären Gemisches im Gaszustand mit der Stockschen Schwebewaage^{8) 9) 10)} gemessen. Als Vergleichsgas diente Luft, deren Wasserdampf- und Kohlendioxidgehalt durch vorherige Abkühlung auf -180°C ausgefroren wurde. Die Dichtemessungen wurden jeweils in der Reihenfolge Luft-Flüssigkeitsprobe-Dampfprobe-Luft vorgenommen. Die Daten der beiden Luftuntersuchungen wurden gemittelt. Aus Gasdichte und Sauerstoffgehalt wurde mit den untenstehenden Formeln der Argongehalt errechnet.

Auswertung der Versuche

Temperaturmessung mit Dampfdruckthermometer

Der Verlauf des barometrischen Luftdrucks während der Versuchsdauer wurde als zeitlich linear angenommen. Der hiermit

und mit dem gemessenen Überdruck in Behälter *a* ermittelte Gesamtdruck wurde in Abhängigkeit vom Stand des Dampfdruckthermometers graphisch aufgetragen (alle Angaben in mm Hg wurden vorher auf 0° reduziert). Der Sauerstoffdampfdruck bei 1000 Torr im Behälter konnte so sehr genau ermittelt werden. Der Einfluß der Spuren von N₂ und Ar im Sauerstoff des Dampfdruckthermometers betrug im Mittel 0,3 Torr und wurde in allen Fällen berücksichtigt.

Um schließlich aus dem Sauerstoffdampfdruck die Badtemperatur möglichst genau bestimmen zu können, wurde aus dem von Henning¹¹⁾ angegebenen Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck *P* [Torr] für reinen Sauerstoff und der Temperatur *T* [°K] eine Dampfdruckkurve

$$\Theta/\Pi = f(\Pi) \quad (1)$$

gezeichnet, wobei die Koordinatenverschiebungen

$$\Pi = P - 175 \text{ Torr} \quad \text{und} \quad \Theta = T - 78,16 \text{ °K}$$

eingeführt wurden. Die so erhaltene, fast linear verlaufende Kurve erlaubt eine höhere Ablesegenauigkeit als die üblichen Darstellungen der Dampfdruckkurve. Die der Kurve entnommenen Temperaturwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Berechnung des Argongehaltes aus der Gasdichte

Bei der Schwebewaage nach Stock befindet sich das mit einer Auftriebskugel versehene Waagesystem in einem Glaskolben, der mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt wird. Der Gasdruck wird so eingestellt, daß der Zeiger an der Auftriebskugel gerade auf eine Nullmarke einspielt. Die Messung wird mit einem Vergleichsgas wiederholt. Dann gilt:

$$M_1 = M_2 \cdot \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2} \quad (2)$$

wobei *M* Molekulargewicht, *p* Schwebedruck (Torr), *T* Gas-temperatur (°K) bedeuten und der Index 1 sich auf das zu messende Gas, der Index 2 auf das Vergleichsgas (kohlenstofffreie Luft) bezieht.

Gl. (2) gilt indessen nur für ideale Gase und konnte demgemäß nur für eine Übersichtsrechnung herangezogen werden. Die Abweichungen vom idealen Verhalten wurden durch Einführung des zweiten Virialkoeffizienten berücksichtigt. Die Messungen mit der Schwebewaage bedürfen wegen der durch den Druckunterschied *p₂ - p₁* zwischen den Wägungen der Gase 1 und 2 zufolge der Kompressibilität des Waagenwerkstoffes (Quarz) hervorgegerufenen Schwerpunktverlagerung der Waage einer weiteren Korrektur. Sie ist durch das letzte Glied der nachfolgenden, von K. Clusius¹²⁾ angegebenen Gleichung ausgedrückt:

$$M_1 = M_2 \cdot \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2} \left(1 + \frac{B_1 p_1 - B_2 p_2}{RT} \right) + \beta T \frac{p_2 - p_1}{T_1} \quad (3)$$

Hierin ist *B* zweiter Virialkoeffizient¹³⁾, *R* = Gaskonstante für 1 Mol, *β* = Korrekturfaktor und *T* = 1/2 (*T₁* + *T₂*).

Auch hier gelten die Indizes 1 und 2 für das zu messende Gas bzw. das Vergleichsgas.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes des Dreistoffgemisches mit den Komponenten Sauerstoff (Index I), Argon (Index II) und Stickstoff (Index III) ist nun zunächst der zweite Virialkoeffizient *B* der Mischung zu ermitteln. Er läßt sich als Summe der Produkte von Volumenanteil und Virialkoeffizient der einzelnen Komponenten darstellen. Eliminiert man in diesem Ausdruck die Volumenanteile *x_{II}* und *x_{III}* durch Einführung der Schwebedrucke, so erhält man schließlich

$$B_1 = x_I B_I + \frac{1 - x_I}{p_{III} - p_{II}} \left[(p_{III} - p_I) B_{II} + (p_I - p_{II}) \cdot B_{III} \right] \quad (4)$$

In Gl. (4) bedeutet *p_{III}* beispielsweise den Druck, bei dem die mit reinem Stickstoff gefüllte Waage ins Gleichgewicht kommt, während *p_I* den Schwebedruck bei dem zu messenden Gas darstellt. An Stelle des Sauerstoff-Gehaltes *x_I* in der Flüssigkeitsprobe ist bei der Untersuchung der Dampfprobe der Sauerstoff-Gehalt *z_I* im Dampf in Gl. (4) einzusetzen. Die Virialkoeffizienten *B_I*, *B_{II}* und *B_{III}* der reinen Stoffe sind selbst noch von der Temperatur abhängig¹⁴⁾.

Aus der Definitionsgleichung für das scheinbare Molekulargewicht der ternären Flüssigkeitsprobe

$$M_x = x_I M_I + x_{II} M_{II} + (1 - x_I - x_{II}) M_{III} \quad (5)$$

ergibt sich schließlich der Argon-Gehalt in der Flüssigkeitsprobe zu

$$x_{II} = \frac{M_x - M_{III} + x_I (M_{III} - M_I)}{M_{II} - M_{III}} \quad (6a)$$

und entsprechend für die Dampfprobe zu

$$z_{II} = \frac{M_z - M_{III} + z_I (M_{III} - M_I)}{M_{II} - M_{III}} \quad (6b)$$

¹¹⁾ F. Henning: Wärmetechnische Richtwerte, Berlin 1938, S. 8.

¹²⁾ K. Clusius, Z. phys. Chem. B 50, 403 [1941].

¹³⁾ Der 2. Virialkoeffizient ist hier entgegen der früher üblichen Definition durch die Gleichung *pV* = *RT* + *Bp* festgelegt.

¹⁴⁾ Sie wurden aus A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, Leipzig 1942, Abb. 48 entnommen.

⁶⁾ H. Becker-Freysseng u. H. G. Clamann, Klin. Wochenschr. 18, 1274/75 [1939].

⁷⁾ H. C. Bazett, J. biol. Chemistry 139, 81/89 [1941].

⁸⁾ A. Stock, Z. phys. Chem. A. Habr.-Band, 47/52 [1928].

⁹⁾ E. Lehrer u. E. Kuss, Z. phys. Chem. A, 163, 73/81 [1932].

¹⁰⁾ A. Stock, H. Rumser u. G. Eyber, Z. phys. Chem. A 163, 82/90 [1932].

Ergebnis der Versuchsauswertung

Die in der beschriebenen Weise aus den Versuchen errechneten Temperaturen und Gleichgewichts-Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sind hierbei nur diejenigen Versuche berücksichtigt, deren Ergebnisse für die Aufstellung des Temperatur- und Gleichgewichtsdiagramms angewandt werden. In Tabelle 1 finden sich weiterhin die mittleren Fehler, mit denen

Tabelle 1
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

1	2	3	4	5	6	7	8
Versuch	Temperatur	O ₂ -Gehalt in der Flüssigkeit	Ar-Gehalt in der Flüssigkeit	O ₂ -Gehalt im Dampf	Mittl. Fehl. von z _I	Ar-Gehalt im Dampf	Mittl. Fehl. von z _{II}
Nr.	T °K	x _I %	x _{II} %	z _I %	± m _I %	z _{II} %	± m _{II} %
8	—	11,59	11,15	3,31	0,03	4,53	0,07
9	—	14,96	14,47	5,31	0,03	7,71	0,07
10	83,21	20,58	19,39	8,40	0,03	12,14	0,08
12	82,27	20,47	11,30	7,26	0,03	6,55	0,08
13	83,71	34,03	13,17	14,01	0,03	7,44	0,08
14	84,48	30,92	24,97	13,66	0,03	15,38	0,09
15	85,00	26,59	35,97	12,24	0,04	23,09	0,10
16	84,51	44,61	8,87	18,96	0,04	5,33	0,08
17	85,38	44,02	16,40	21,12	0,04	11,03	0,09
18	86,21	39,35	30,81	20,95	0,04	22,68	0,11
19	87,68	49,55	31,42	30,27	0,05	27,10	0,13
20	85,55	51,43	11,44	24,98	0,04	8,23	0,09
21	88,68	46,97	40,27	32,05	0,07	37,76	0,15
22	86,79	56,85	16,24	31,10	0,05	13,29	0,11
23	89,08	58,16	29,92	40,16	0,08	29,48	0,14
24	85,57	60,65	0,41	28,79	0,04	0,43	0,08
25	86,80	61,52	11,15	34,23	0,05	9,29	0,10
26	81,10	8,73	8,08	2,89	0,03	3,86	0,06
28	81,69	23,09	0,46	7,60	0,03	0,19	0,07
29	80,98	8,46	7,23	2,61	0,03	3,15	0,06
30	83,59	43,91	0,58	17,35	0,03	0,42	0,08
31	83,27	23,76	20,95	9,84	0,03	11,33	0,08
32	80,52	0,77	10,64	0,22	0,03	3,95	0,07
33	86,68	1,21	79,02	0,76	0,03	57,59	0,17
34	84,93	1,04	65,47	0,41	0,03	40,22	0,13
36	82,04	1,90	32,34	0,64	0,03	15,25	0,08
37	81,85	1,83	26,43	0,56	0,03	12,69	0,08
42	91,47	73,47	24,75	63,70	0,13	32,16	0,18
43	91,79	82,49	15,59	74,53	0,16	20,48	0,16
44	88,91	78,49	6,16	53,62	0,09	5,96	0,11
45	91,43	90,35	5,09	78,33	0,16	6,57	0,13
46	88,77	67,80	17,11	45,26	0,08	16,66	0,12
47	90,73	78,83	15,19	64,15	0,13	18,13	0,14
48	91,74	79,22	19,42	71,54	0,16	25,44	0,17
49	91,32	66,95	31,65	58,22	0,14	38,72	0,19
50	87,40	68,14	7,73	39,83	0,06	6,70	0,10
51	90,90	59,88	38,13	50,62	0,12	43,81	0,20
52	90,18	20,14	78,34	17,21	0,04	78,87	0,28
53	89,87	6,21	92,09	5,52	0,04	89,79	0,32
54	87,87	19,66	65,73	13,00	0,04	53,02	0,17
55	80,62	38,52	55,20	29,15	0,06	53,54	0,20
56	87,74	9,01	77,33	6,21	0,03	61,48	0,18
57	84,81	16,34	44,56	7,90	0,03	26,78	0,10

die angegebenen Daten behaftet sein können. Für die Berechnung der mittleren Genauigkeit, mit der die Gehalte angegeben werden konnten, wurden zunächst die mittleren Fehler aller Einzelabmessungen geschätzt, oder soweit angängig, durch Mittelwertbildung ermittelt. Mit Hilfe der bekannten Fehlergesetze ergaben sich so die mittleren Fehler m_{xI} und m_{xII} der Sauerstoff- bzw. Argon-Analysen. Aus diesen Fehlern wollen wir nun weiterhin berechnen, mit welcher Genauigkeit die jeweils gemessene Dampfzusammensetzung der gemessenen Flüssigkeitszusammensetzung zugeordnet werden kann. Es soll jedem Punkt eines Dreiecksdiagramms mit den Flüssigkeitszusammensetzungen als Koordinaten ein Wert z_I , z_{II} zugeordnet werden, der die Zusammensetzung des mit der Flüssigkeit x_I , x_{II} im Gleichgewicht stehenden Dampfes angibt. Da auch der Bezugspunkt im Gleichgewichtsdiagramm — die Zusammensetzung der Flüssigkeit — nicht fehlerfrei angegeben werden kann, so geht auch der Fehler der Flüssigkeitsanalysen in die Genauigkeitsangabe für die Dampfzusammensetzung ein. Dieser Einfluß beträgt bezüglich des O₂-Gehaltes

im Dampf $\left(\frac{\partial z_I}{\partial x_I}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xI}$, herrührend von der fehlerbehafteten

Sauerstoff-Analyse der Flüssigkeit und $\left(\frac{\partial z_I}{\partial x_{II}}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xII}$,

herrührend von der fehlerbehafteten Argon-Analyse der Flüssigkeit. Die Indizes der partiellen Differentialquotienten kennzeichnen die Koordinaten des Bezugspunktes. Analog läßt sich der Einfluß der Fehler bei den Flüssigkeitsanalysen auf den Fehler des Argon-Gehaltes angeben. Der mittlere Fehler für die Angabe des einem Punkt x_I , x_{II} zugeordneten Gleichgewichtes wird dann nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz hinsichtlich des Sauerstoff-Gehaltes:

$$m_I = \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\partial z_I}{\partial x_I}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xI}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial z_I}{\partial x_{II}}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xII}\right]^2 + m_{zI}^2} \quad (7a)$$

und bezüglich des Argon-Gehaltes:

$$m_{II} = \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\partial z_{II}}{\partial x_I}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xI}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial z_{II}}{\partial x_{II}}\right)_{x_I, x_{II}} \cdot m_{xII}\right]^2 + m_{zII}^2} \quad (7b)$$

Die Zahlenwerte der Differentialquotienten wurden aus dem von H. Hausen veröffentlichten Gleichgewichtsdiagramm entnommen. Letzteres gilt zwar für 760 Torr, doch kann angenommen werden, daß die Neigungen der Linien gleicher O₂- bzw. Ar-Gehalte sich nur sehr wenig gegenüber denen bei 1000 Torr unterscheiden.

Das Temperatur-Diagramm

Es gilt nunmehr, die in Tabelle 1 enthaltenen Ergebnisse der Einzelversuche in anschaulicher Form zusammenzufassen. Für die Darstellung der Isothermen wurde das bewährte Dreiecksdiagramm mit dem Sauerstoff-Gehalt x_I und dem Argon-Gehalt x_{II} in der Flüssigkeit als Koordinaten gewählt. Trägt man in ein solches Diagramm die Versuchspunkte ein und schreibt man jedem Punkt die gemessene Temperatur zu, so erhält man nur einzelne über das Diagramm zerstreute Temperaturwerte. Um aus diesen auf graphischem Wege den Verlauf der Isothermen zu ermitteln, wurden nun solche Punkte zusammengefaßt, die sich durch einen stetig verlaufenden Kurvenzug verbinden ließen, Bild 2. Die so gefundenen gekrümmten Grundlinien für die Kon-

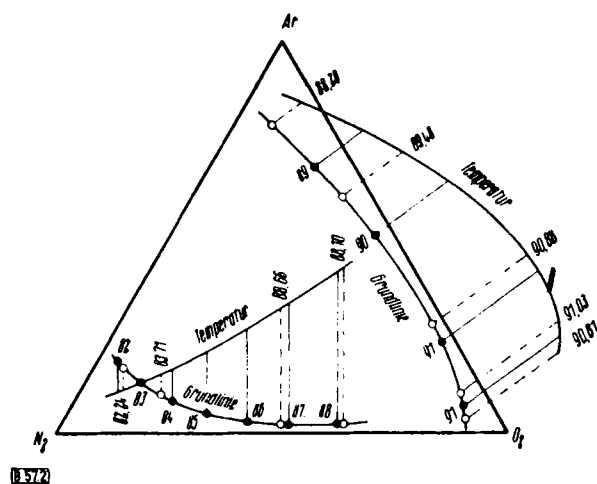


Bild 2

Zur Bestimmung der Linien gleicher Temperatur im Dreistoffdiagramm (schematisch)

struktion der Isothermen mußten wenigstens 4 Meßpunkte enthalten. Von den Meßpunkten wurde nun in beliebiger Richtung, jedoch unter sich parallel, die ihnen zugeordnete Temperatur in geeignetem Maßstab aufgetragen und die so erhaltenen Endpunkte durch einen zweiten Kurvenzug verbunden. Der gegenseitige Abstand beider Kurven in der gewählten Richtung kennzeichnet dann den Temperaturverlauf längs der Grundlinie. Es können somit auf letzterer Punkte mit ganzzahligen Temperaturwerten mittels Winkel und Lineal abgegriffen und schließlich diese zu Linien gleicher Temperatur zusammengefaßt werden. Die so gefundenen Isothermen sind in Bild 3 dargestellt. Durch graphische Extrapolation des Temperaturverlaufes längs der Diagrammgrenzen $x_I = 0$ und $x_{II} = 0$ wurden endlich die Siedepunkte der drei Komponenten gefunden. Eine Kontrolle durch Vergleich mit den aus Dampfdruckformeln¹⁵⁾ errechneten Siedetemperaturen der reinen Stoffe ergab, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, eine befriedigende Übereinstimmung, die ihrerseits auch wieder auf eine hohe Meßgenauigkeit der Gasanalysen schließen läßt.

Aufstellung von Gleichgewichtsbeziehungen für die binären Gemische N₂-O₂, N₂-Ar und Ar-O₂

Alle Versuche wurden mit ternären Gemischen durchgeführt, wobei allerdings bei einem Teil der Versuche eine Komponente

¹⁵⁾ Landolt-Börnstein: Phys.-Chem. Tabellen HW II, 1337 u. Eg III C 2433; Int. Critical Tables III, 203.

Tabelle 2
Gemessene und aus Dampfdruckgleichungen berechnete Siedetemperaturen bei 1000 Torr.

	$T_{b \text{ ob.}}$	$T_{b \text{ r.}}$	Unterschied
Sauerstoff	92,77°K	92,80°K ^{*)}	0,03°K
Argon	90,04°K	90,02°K	0,02°K
Stickstoff	79,76°K	79,76°K	0,00°K

^{*)} Die angewandte Dampfdruckgleichung hat nur im Bereich 70 bis 91°K Gültigkeit.

Tabelle 3
Gleichgewichtswerte für die binären Gemische N_2-O_2 , N_2-Ar und $Ar-O_2$ bei 1000 Torr

N_2-O_2		N_2-Ar		$Ar-O_2$	
x_I %	z_I %	x_{II} %	z_{II} %	x_I %	z_I %
23,21	7,61	10,99	4,03	5,97	5,75
43,86	17,27	28,09	13,34	21,53	18,24
60,62	28,59	33,33	15,58	42,77	40,37
78,25	48,86	65,46	39,74	60,22	52,71
84,50	58,94	79,29	56,86	68,12	59,27
				79,33	71,83
				84,22	77,98
				95,37	93,22

nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Um eine Aussage über das Gleichgewicht eines der binären Systeme machen zu können, war es also notwendig, die Gehalte in Flüssigkeit und Dampf durch Extrapolation auf das Zweistoffgemisch zu bestimmen. In zwei Punkten des Dreiecksdiagramms, die für eine Extrapolation gegen die Linie $x_{II} = 0$ herangezogen werden sollen, seien die Gehalte mit den Indizes 1 und 2 bezeichnet. Die Gehalte in dem gesuchten Punkt auf der Linie $x_{II} = 0$ seien hingegen durch den Index 3 gekennzeichnet. Dann gilt bei linearer Extrapolation der Gehalte in der Flüssigkeit auf das argon-freie Gemisch

Darstellung der Versuchsergebnisse durch halbempirische Gleichungen

Um die Versuchsergebnisse durch ausgeglichene Kurven in einem Diagramm darzustellen, soll zunächst versucht werden, sie durch halbempirische Gleichungen auszudrücken. Wir beginnen hierbei zunächst mit den Zweistoffgemischen, um dann später die Betrachtung auf die Dreistoffgemische auszudehnen.

Zur Aufstellung eines analytischen Ausdrucks für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfphase dient die von *Duhem*¹⁶⁾ und *Margules*¹⁷⁾ angegebene Beziehung:

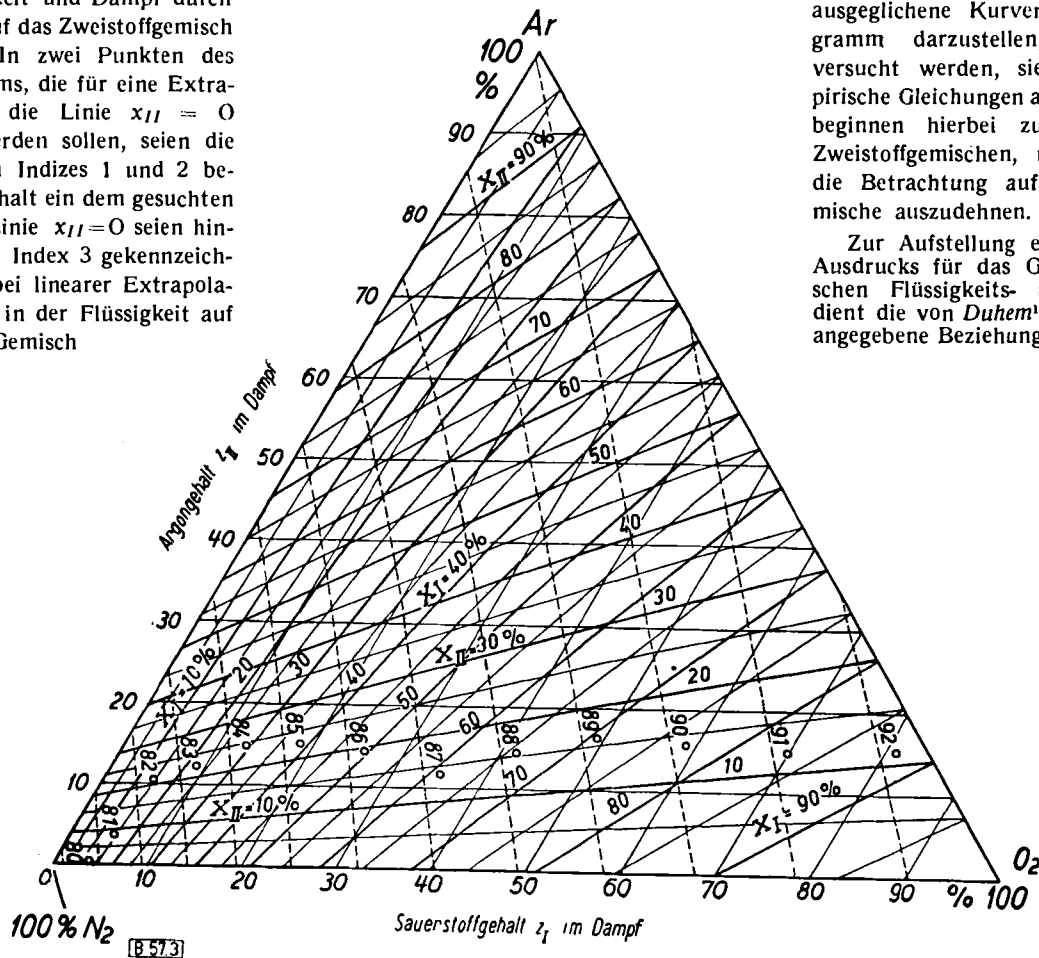


Bild 3
Gleichgewichtsdiagramm für siedende Sauerstoff-Stickstoff-Argon-Gemische bei 1000 Torr

$$\frac{x_{I1} - x_{I3}}{x_{I2} - x_{I3}} = \frac{x_{II1}}{x_{II2}}$$

$$(8) \quad n_I \left(\frac{\partial \ln p_I}{\partial n_I} \right)_T + n_{II} \left(\frac{\partial \ln p_{II}}{\partial n_I} \right)_T + n_{III} \left(\frac{\partial \ln p_{III}}{\partial n_I} \right)_T = 0 \quad (10)$$

Für die Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes im Dampf, der mit der Flüssigkeit vom Gehalt x_{I3} im Gleichgewicht steht, ist eine ebensolche, lineare Extrapolation von den Punkten 1 und 2 nach Punkt 3 nicht mehr zulässig. Die Nichtlinearität wurde durch folgenden Ansatz berücksichtigt:

$$\frac{z_{I1} - z_{I3}}{z_{I2} - z_{I3}} = \frac{\alpha_1 x_{I1} - \alpha_3 x_{I3}}{\alpha_2 x_{I2} - \alpha_3 x_{I3}} \quad (9)$$

wobei $\alpha = z_I/x_I$ für jeden Punkt 1, 2 und 3 mit guter Annäherung aus dem Gleichgewichtsdiagramm für 760 Torr entnommen wurde. Aus Gl. (8) und (9) konnten so die Koordinaten x_{I3} und z_{I3} eines Punktes für das binäre Gemisch N_2-O_2 mit hoher Genauigkeit errechnet werden. Das Verfahren wurde mehrfach unter Heranziehung einer größeren Zahl benachbarter Versuchspunkte wiederholt und auch sinngemäß für die Bestimmung von Gleichgewichtswerten von N_2-Ar - und $Ar-O_2$ -Gemischen angewandt. Es ergaben sich dabei die in Tabelle 3 wiedergegebenen Wertepaare.

Hierin sind n_I , n_{II} , n_{III} die Molzahlen von Sauerstoff, Argon und Stickstoff in der Flüssigkeit und p_I , p_{II} , p_{III} die Teildrucke dieser Komponenten im Dampf, der mit der Flüssigkeit von der angegebenen Zusammensetzung im Gleichgewicht steht. Die Beziehung setzt idealen Gaszustand voraus und gilt, wie die Indizes andeuten, nur für gleichbleibende Temperatur. Trotz dieser letztgenannten Einschränkung soll sie im folgenden auch auf den vorliegenden Fall der Messungen bei konstantem Druck angewandt werden. Der hierdurch verursachte Fehler dürfte wegen des nur 13° umfassenden Temperaturintervalls und durch die Einführung empirischer Beziehungen in den Lösungsansatz nicht erheblich sein. Es sei im folgenden wiederum als Beispiel das binäre Gemisch N_2-O_2 herangezogen. Nach *H. Hausen*¹⁸⁾ kann hierfür die Lösung der Gl. (10) in nachstehenden Ausdrücken angesetzt werden:

$$\left. \begin{aligned} p_I &= x_I \pi_I \cdot e^{-A(1-x_I)^2} = z_I P \\ \text{und } p_{III} &= (1-x_I) \pi_{III} \cdot e^{-A x_I^2} = z_{III} P \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

¹⁶⁾ P. Duhem: Trav. et Mém. des Facultés de Lille 1894, S. 75/79.

¹⁷⁾ M. Margules, Wiener B. r. 104, 1243 (1895).

¹⁸⁾ Aus einer noch unveröffentlichten Arbeit von H. Hausen.

wobei π_I, π_{III} den Dampfdruck von Sauerstoff bzw. Stickstoff, A eine noch zu bestimmende Konstante und P den Gesamtdruck bedeuten.

Der Sauerstoff-Gehalt im Dampf wird demnach

$$z_I = \frac{p_I}{p_I + p_{III}} = \frac{x_I \pi_I \cdot e^{-A(1-x_I)^2}}{x_I \pi_I \cdot e^{-A(1-x_I)^2} + (1-x_I) \pi_{III} \cdot e^{-Ax_I^2}}$$

Setzen wir $\varepsilon_I = \pi_I/\pi_{III}$, so wird nach einigen Umformungen

$$z_I = \frac{\varepsilon_I x_I}{\varepsilon_I x_I + (1-x_I) \cdot e^{A(1-2x_I)}} \quad (12).$$

$$\left. \begin{aligned} z_I &= \frac{p_I}{p_I + p_{II} + p_{III}} = \frac{\varepsilon_I x_I}{\varepsilon_I x_I + \varepsilon_{II} x_{II} \cdot e^{-a(1-2x_{II}) + b(1-2x_I)} + (1-x_I-x_{II}) \cdot e^{a(1-2x_I) + c(1-2x_I-2x_{II})}} \\ \text{und} \\ z_{II} &= \frac{p_{II}}{p_I + p_{II} + p_{III}} = \frac{\varepsilon_{II} x_{II}}{\varepsilon_I x_I \cdot e^{a(1-2x_{II}) - b(1-2x_I)} + \varepsilon_{II} x_{II} + (1-x_I-x_{II}) \cdot e^{a(1-2x_{II}) + c(1-2x_I-2x_{II})}} \end{aligned} \right\} \quad (19).$$

Für den Wert ε_I wurde das Verhältnis der Dampfdrucke von Sauerstoff und Stickstoff bei einer mittleren Temperatur eingesetzt. Gl. (12) kann in die Form

$$\left. \begin{aligned} e^{\frac{A(1-2x_I)}{e}} &= \frac{\varepsilon_I x_I (1-z_I)}{z_I (1-x_I)} \\ \text{oder allgemein} \\ A(1-2x_I) &= \ln f(x_I) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

übergeführt werden. Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn für $1-2x_I = 0$, also $x_I = 0,5$ die Funktion $f(x_I) = 1$ wird. Somit ist eine Bedingung für eine genaue Bestimmung von ε_I gegeben. Mit $z_I = 0,209$ für $x_I = 0,5$ wird $\varepsilon_I = 0,2643$. Durch graphische Darstellung der in Tabelle 3, Spalte 1 und 2 wiedergegebenen Werte mit $\ln f(x_I)$ als Ordinate und $(1-2x_I)$ als Abszisse ergab sich eine Gerade, deren Neigung gegen die Horizontale die Größe A angibt. Es wurde $A = -0,0352$ ermittelt.

Somit wird die Gleichung für das Phasengleichgewicht des Stoffpaares N_2-O_2 :

$$z_I = \frac{0,2643 x_I}{0,2643 x_I + (1-x_I) e^{-0,0352(1-2x_I)}} \quad (14).$$

$$\left. \begin{aligned} z_I &= \frac{0,2643 x_I}{0,2643 x_I + 0,3587 x_{II} \cdot e^{0,11495(1-2x_{II}) - 0,07645(1-2x_I)} + (1-x_I-x_{II}) \cdot e^{-0,11495(1-2x_I) + 0,04125(1-2x_I-2x_{II})}} \\ z_{II} &= \frac{0,3587 x_{II}}{0,2643 x_I \cdot e^{-0,11495(1-2x_{II}) + 0,07645(1-2x_I)} + 0,3587 x_{II} + (1-x_I-x_{II}) e^{-0,11495(1-2x_I) + 0,04125(1-2x_I-2x_{II})}} \end{aligned} \right\} \quad (22).$$

In entsprechender Weise wurde für das Stoffpaar N_2 -Ar die Gleichgewichtsbeziehung

$$z_{II} = \frac{0,3587 \cdot x_{II}}{0,3587 x_{II} + (1-x_{II}) e^{-0,0737(1-2x_{II})}} \quad (15)$$

und für das Gemisch $Ar-O_2$ die Gleichung

$$z_{II} = \frac{1,3572 \cdot x_{II}}{1,3572 x_{II} + (1-x_{II}) e^{-0,1914(1-2x_{II})}} \quad (16)$$

gefunden.

Aufstellung einer Gleichgewichtsbeziehung für das ternäre Gemisch

Für die Teildrucke der Komponenten im ternären Gasgemisch können ferner nach *H. Hausen*¹⁴⁾ nachstehende allgemeine Ansätze aufgestellt werden:

$$\left. \begin{aligned} p_I &= \pi_I x_I \cdot e^{\eta_I(x_{II}) + \xi_I(x_I)} \\ p_{II} &= \pi_{II} x_{II} \cdot e^{\eta_{II}(x_{II}) + \xi_{II}(x_I)} \\ p_{III} &= \pi_{III} (1-x_I-x_{II}) \cdot e^{\eta_{III}(x_{II}) + \xi_{III}(x_I)} \end{aligned} \right\} \quad (17).$$

Hierbei stellen im allgemeinsten Fall die η - und ξ -Funktion Potenzreihen von x_{II} und x_I dar. Im folgenden seien zunächst versuchsweise in Anlehnung an Gl. (11) die nachstehenden Ansätze für die Aufstellung der Gleichgewichtsbeziehung verwendet.

(Fortsetzung rechte Spalte oben)

$$\left. \begin{aligned} p_I &= \pi_I x_I \cdot e^{-ax_{II}^2 - b(1-x_I)^2 - c(1-x_I-x_{II})^2} \\ p_{II} &= \pi_{II} x_{II} \cdot e^{-a(1-x_{II})^2 - bx_I^2 - c(1-x_I-x_{II})^2} \\ p_{III} &= \pi_{III} (1-x_I-x_{II}) \cdot e^{-ax_{II}^2 - bx_I^2 - c(x_I+x_{II})^2} \end{aligned} \right\} \quad (18).$$

Eine Kontrolle zeigte, daß diese Ansätze sowohl das *Duhem-Margules*sche Gesetz, wie auch das 1. *Raoult*sche Gesetz, wonach die Dampfdruckerniedrigung bei verdünnten Lösungen der Anzahl der gelösten Mole verhältnismäßig ist, erfüllen. Aus den Ansätzen wird mit $\varepsilon_I = \pi_I/\pi_{III}$ und $\varepsilon_{II} = \pi_{II}/\pi_{III}$

Setzen wir $x_{II} = 0$, nehmen also wieder ein N_2-O_2 -Gemisch an, so vereinfacht sich Gleichung (19) zu:

$$z_I = \frac{\varepsilon_I x_I}{\varepsilon_I x_I + (1-x_I) \cdot e^{-b(2x_I-1) - c(2x_I-1)}}; \text{ (für } x_{II} = 0). \quad (20)$$

Durch Vergleich mit Gl. (12) ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} A &= b + c \\ \text{Ähnlich wird: } B &= a + c \\ \text{und } C &= a + b \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

wobei $B = -0,0737$ und $C = -0,1914$ die dem Wert A entsprechenden Konstanten in den Gleichungen für das N_2 -Ar bzw. $Ar-O_2$ -Gemisch bedeuten. Die Gleichungen (21) führten zu den Zahlenwerten $a = -0,11495$, $b = -0,07645$ und $c = +0,04125$ und somit lauten schließlich die Gleichungen für den Sauerstoff- bzw. Argongehalt des mit der Flüssigkeit von der Zusammensetzung $x_I, x_{II}, x_{III} = 1-x_I-x_{II}$ im Gleichgewicht befindlichen Dampfes

Mit Hilfe dieser Gleichungen wurde für viele, gleichmäßig über das ganze Dreistoffdiagramm verteilte Punkte der Sauerstoff- bzw. Argon-Gehalt im Dampf errechnet und über dem Sauerstoff-Gehalt x_I in der Flüssigkeit mit x_{II} als Parameter bzw. über den Argon-Gehalt x_{II} in der Flüssigkeit mit x_I als Parameter aufgetragen.

Für einen Vergleich der einzelnen Versuchswerte mit den erwähnten, aus den analytischen Ausdrücken (Gl. 22) abgeleiteten Diagrammen war eine Interpolation der Versuchswerte auf die als Parameter gewählten Werte x_I bzw. $x_{II} = 0,0; 0,1; 0,2$ usw. erforderlich. Hierzu wurde in gleicher Weise verfahren, wie bei der Festlegung der Linien gleicher Temperatur (Bild 2), und zwar getrennt für die Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes z_I im Dampf bei $x_{II} = 0,0; 0,1; 0,2$ usw., bzw. für die Bestimmung des Argon-Gehaltes z_{II} im Dampf bei $x_I = 0,0; 0,1; 0,2$ usw. Es waren je 23 „Grundlinien“ notwendig, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Punkte zu bekommen. Die so gewonnenen Werte wurden in die beiden genannten Diagramme eingetragen.

Es zeigten sich hierbei noch systematische Abweichungen von den analytischen Werten. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Ansätze in Gl. (18) willkürlich festgelegt wurden und die Konstanten in diesen Ansätzen lediglich aus den Gleichungen für die binären Gemische bestimmt wurden. Schließlich sei wiederholt, daß die *Duhem-Margules*sche Beziehung das Mehrphasengleichgewicht nur für konstante Temperatur wiedergibt.

Die graphisch gefundenen Abweichungen der Meßwerte von den analytischen Werten wurden wiederum in Diagrammen dar-

gestellt und zu Linien gleichen Argon-Gehaltes x_{II} , bzw. gleichen Sauerstoff-Gehaltes x_I in der Flüssigkeit ergänzt. Diese letztgenannten Darstellungen gaben nun im Verein mit den Gleichungen (22) die Unterlagen für die endgültige zeichnerische Darstellung des Phasengleichgewichts. Abschließend sei erwähnt, daß bei den Versuchen, wie auch bei den Auswertungsarbeiten jeweils die Gehalte in der Flüssigkeit als gegeben und die Gehalte im Dampf als die zu ermittelnden Größen betrachtet wurden. Demgemäß wurden auch immer die Flüssigkeitsgehalte als Koordinaten für die zeichnerischen Darstellungen gewählt. In der Praxis der Rektifikationsberechnungen wird jedoch überwiegend von dem mit den Gehalten im Dampf als Koordinaten dargestellten Gleichgewichtsdiagramm des vorliegenden oder auch anderer Dreistoffgemische Gebrauch gemacht¹⁹⁾. Das in diesem Sinne umgezeichnete Gleichgewichtsdiagramm ist in Bild 3 wiedergegeben, das neben den Linien gleicher O_2 - bzw. Ar-Gehalte auch Linien gleicher Temperatur enthält.

Zusammenfassung

Das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf beim Dreistoffgemisch N_2 -Ar- O_2 wurde bei einem Druck von 1000 Torr nach der statischen Methode bestimmt. Hierbei wurden

¹⁹⁾ Wichtiger beiden Darstellungsarten zweckmäßiger ist, soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

aus dem Behälter, der das siedende Gemisch enthielt, Flüssigkeits- und Dampfproben zur Analyse entnommen. Der Sauerstoff-Gehalt wurde volumetrisch, der Argon-Gehalt aus dem mittels Gasdichtewaage bestimmten Molekulargewicht ermittelt. Für die Temperaturmessung diente ein Dampfdruckthermometer. Aus den Meßwerten wird zunächst mittels eines graphischen Interpolationsverfahrens ein Dreiecksdiagramm mit Linien gleicher Temperatur entworfen. Anschließend wird die Aufstellung von Gleichungen für das Gleichgewicht der drei binären Systeme N_2 - O_2 , N_2 -Ar und Ar- O_2 beschrieben. Aus den drei Gleichungen werden Beziehungen für das Gleichgewicht des ternären Systems entwickelt. Eine Kontrolle mit den Versuchswerten ergab noch systematische Abweichungen von den analytisch errechneten Werten. Die analytischen Beziehungen, wie auch die graphisch gefundenen Abweichungen bilden schließlich die Unterlagen für den Entwurf des Gleichgewichtsdiagramms.

*

Herrn Prof. Dr. H. Hausen und Herrn Dr. E. Karwat danke ich für wertvolle Ratschläge, Herrn J. Oberpriller für die Mitarbeit bei den Versuchen und die Ausführung der Gasanalysen.

[B 57]

Nichtmetallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika

Von Dipl.-Chem. R. WALTER, Braunschweig

Nachdem in einem ersten Bericht¹⁾ über die Fortschritte auf dem Gebiet der metallischen Werkstoffe berichtet wurde, wird nachfolgend die Entwicklung bei den Nichtmetallen aufgezeigt.

Kunststoffe

Die schnelle Entwicklung, die die Kunststoffindustrie in Amerika^{2a)} durch die Herstellung neuer organischer Kunststoffe nahm, ermöglichte auch, diese mehr und mehr als Werkstoffe zu benutzen, zumal die Preise oft erheblich gesenkt werden konnten. Ein endgültiges Urteil über den Wert mancher Kunstharze als Bau- und Werkstoffe läßt sich vielfach noch gar nicht fällen, da manche sich noch in der Erprobung befinden. Im folgenden wird nach einer Aufstellung von G. M. Kline³⁾ über die wichtigsten amerikanischen Kunstharze referiert.

Seit 1946 ist als erstes der Polymerisationsprodukte von Tetrafluoräthylen das Teflon^{4a)} im Handel, nachdem während des Krieges dieser neue Kunststoff nur für die Armee hergestellt worden war. Teflon ist resistent gegen alle Chemikalien, Säuren und Basen mit Ausnahme geschmolzener Alkalimetalle. Teflon zeigt keinen exakten Schmelzpunkt, sondern beginnt ab 320° C allmählich weich zu werden, ab 136° C werden geringe Mengen fluorhaltiger Gase abgegeben. Wegen des hohen Erweichungspunktes kann Teflon nur schwer in kleinen Stücken und dünnen Platten verarbeitet werden, doch ist es gerade deshalb für Reaktionen bis 300° C zur Herstellung von Gefäßen, Abdichtungen usw. begehrt.

Aus Äthylen, das in Amerika aus Naturgasen, aber auch aus Kohle und Erdöl ausreichend zur Verfügung steht, werden verschiedene Kunstharze als Polyäthylene hergestellt. Ihre Polymerisation bedarf extrem hoher Drucke zwischen 1000 und 2000 at. Diese Kunstharze von niedrigem spez. Gewicht (0,92 bis 0,93) sind über weite Temperaturbereiche ohne Weichmacher zu gebrauchen, in der chemischen Industrie finden sie Verwendung zum Bau von Anlagen, Verbindungsstücken, Batterieteilen, Abdichtungen (in Form von Filmen) und vor allem als hervorragende Isolationskörper.

Als neue Styrol-Derivate erschienen 1941 Styramic (Polystyrol-chloriertes Diphenyl) und Styraloy (Butadien-Styrol). Ersteres ist bemerkenswert widerstandsfähig gegen Hitze, ist nicht

brennbar und stark dielektrisch über weite Frequenzbereiche. Die elastischen Eigenschaften der Styraloy-Harze liegen zwischen denen des Gummis und denen starrer Kunststoffe, die Biegsamkeit bei normalen Temperaturen und die Widerstandskraft gegen Säuren und Basen haben ihnen in der Industrie vielfachen Eingang als Werkstoff verschafft. 1944 folgten in dieser Gruppe „Cerex“, ein Polymerisationsprodukt aus Styrol und einem noch nicht identifizierten Monomeren, und Polydichlorstyrol. Cerex erweicht zwischen 90,6 und 148,9° C, hat bessere Isolationseigenschaften als die meisten Kunstharze, besitzt eine geringe Wasser-Absorption und ist unter starken chemischen und mechanischen Beanspruchungen sehr stabil. Es wird zur Herstellung wissenschaftlicher Instrumente und als Baumaterial für Kondensatoren, Batterien und Krystallkochern verwendet. Polydichlorstyrol, in letzter Zeit das begehrteste Isolationsmaterial, ist hart, durchscheinend farblos und chemisch völlig indifferent. Plexen M, das 1946 im Handel erschien, ist ebenfalls ein Styrol-Derivat und wird wegen seiner Widerstandskraft gegen Alkalien, Säuren, Benzin und verdünnte Alkohol-Lösungen geschätzt.

Vinylester-Harze sind als Werk- und Baustoffe in der Industrie sehr verbreitet. Ein besonderer Vorteil besteht in der Möglichkeit, sie ohne Benutzung von Lösungsmitteln in einer Latex-Form zu Apparateilen zu verarbeiten. Ebenso beliebt ist das Polyvinylidenchlorid-Harz Saran der Dow Chemical Co. Saran — und seit 1944 auch Geon —; es wird zum Bau von Pumpen, Leitungen, Extraktions- und Destillationsanlagen verwendet. Es ist äußerst stabil und wird von den gebräuchlichsten Chemikalien kaum angegriffen. Auf Entwicklungsarbeiten in Deutschland fußend⁵⁾ hat Du Pont seit 1940 Polyvinylalkohol-Kunststoffe erzeugt, die vielfach Verwendung finden. Sie dienen als Emulgierungsagentien, zur Herstellung von Überzügen und Dichtungen, zur Festigung und Haltbarmachung von Textil- und Papiererzeugnissen und in der Industrie als Baustoff für Diaphragmen, Ventile, Aufsätze und Verbindungsstücke. Ein Nachteil dieser Kunststoffe ist ihre Empfindlichkeit gegen Wasser, hingegen sind sie gegen Öle, Lösungsmittel und Wachse resistent. Das in Deutschland unter der Bezeichnung Luvican hergestellte Poly-

¹⁾ R. Walter, diese Ztschr. B. 20, 293/300 [1948]. Vgl. Ind. Engng. Chem. 40, 1773/1936 [1948]. Dieser Beitrag konnte in T noch nicht berücksichtigt werden.

^{2a)} Vgl. diese Ztschr. 29, 115, 171, 237 [1947].

³⁾ G. M. Kline, Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 1234/38 [1947].

^{4a)} Vgl. diese Ztschr. 20, 103 [1948].

⁵⁾ G. M. Kline, Modern Plastics 23, 1, 165 [1946].