

Physics. — *Betrachtungen über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von a und b mit T und v.* (A. Wasserstoff). II. Von J. J. VAN LAAR.

(Communicated at the meeting of February 28, 1931).

V.

Einige Fixpunkte. Werte bei T_k und $T = 0$.

Ausser $10^6 b_\infty = 940$ bei $T = \infty$, welcher Wert sofort aus unserer Gleichung (2) hervorgeht, während die Isochoren — wie wir soeben sahen — uns im günstigsten Fall (wenn nämlich die experimentellen Fehler äusserst klein sind) nur diesen nähmlichen Wert zurückgeben, ist nichts mehr aus (2) zu holen. Der Wert von $10^6 a_\infty$ bleibt unbekannt, solange wir nichts von β in $b_g = b_\infty + \frac{\beta}{RT}$ wissen, denn $a_\infty - \beta$ muss nach (2) $= 320 \cdot 10^{-6}$ sein.

Wir können jedoch a_k und b_k beim *kritischen Punkt* bestimmen. Aus

$$RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k} ; \quad p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2},$$

welche Beziehungen gültig bleiben, auch wenn $b = f(v)$ ist (siehe „Zustandsgleichung“, S. 138 und 141), geht mit

$$\underline{T_k = 33^\circ.18} ; \quad \underline{p_k = 13.1 \text{ atm.}} ; \quad \underline{\lambda = 0.999}$$

hervor:

$$b_k = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{0.0036618 \times 33.18}{8 \times 13.1} = \frac{0.12150}{104.8} = 0.0011594,$$

sodass man setzen kann:

$$\underline{10^6 b_k = 1160.}$$

Wir haben für p_k statt 12.8 den etwas höheren Wert 13.1 genommen, weil aus den Versuchen von CROMMELIN und SWALLOW (Comm. Leiden 172^e (1924)) hervorgeht, dass bei $33^\circ.17$ $p = 13.06$ ist, somit bei $33^\circ.18$ eher noch etwas höher. Dass der Wert 12.8 etwas erhöht werden sollte, hatte ich schon früher bei verschiedenen Rechnungen bemerkt.

Für a_k bekommen wir nun:

$$a_k = \frac{27 RT_k}{8 \lambda} \times b_k = \frac{0.41006}{0.999} \times 0.0011594 = 0.00047590,$$

also

$$\underline{10^6 a_k = 476.}$$

folglich $b_k : a_k = 2.436$ gegen $b_g : a_g$ beim BOYLE punkt = 2.542 (siehe am Anfang von § III).

Weiter folgt aus der geraden Mittellinie (siehe weiter unten) bei $T = 33^\circ.18$ $D_k = 0.03102$, sodass

$$v_k = \frac{2.0154}{22416} \frac{1}{D_k} = \frac{0.000089909}{D_k} = 0.0028984$$

wird, also

$$\underline{10^6 v_k = 2898} \cdot \left(\frac{1}{v_k} = 345.0 \right).$$

Für das bekannte Verhältnis $v_k : b_k = r$, welches bei „idealen“ Stoffen (a und b keine Funktionen von v) = 3 ist, und bei allen „gewöhnlichen“ Stoffen = 2.1 bis 2 („Zust.gl.“, S. 143) findet man bei Wasserstoff:

$$\frac{v_k}{b_k} = \frac{28984}{11594} = \underline{2.500}.$$

Was die (fiktiven, extrapolierten) Werte von a und b beim *absoluten Nullpunkt* bei $p = 0$ (Flussigkeitszweig der Grenzkurve) betrifft, so hat man erstens die Gleichung der *geraden Mittellinie*, nämlich

$$\underline{\frac{1}{2}(D_1 + D_2) = 0.044093 - 0.00039402 T},$$

welche $D'_0 = 0.088186$ ergibt. Hieraus (siehe oben):

$$v'_0 = \frac{0.0489909}{D'_0} = 0.0010195.$$

folglich

$$\underline{10^6 v'_0 = 10^6 b'_0 = 1020}.$$

Aus obiger Gleichung der geraden Mittellinie folgt für den *reduzierten* Richtungskoeffizienten:

$$\gamma = 0.00039402 \times T_k : D_k = \underline{0.4215},$$

während „ideale“ Stoffe 0.5 ergeben, und „gewöhnliche Stoffe 0.9 bis 1.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass die Beziehung $b_k : b'_0 = 2\gamma$ („Zust.gl.“, S. 141) hier nicht gültig ist, denn aus $b_k : b'_0 = 1160 : 1020 = 1.14$ würde $\gamma = 0.57$ folgen. Auch die Beziehung $v_k : b_k = r = (1 + \gamma) : \gamma$ (l.c.) ist hier hinfällig, denn dieselbe würde $\gamma = 0.66$ ergeben. Nur die Beziehung $v_k : v'_0 = D'_0 : D_k = 2(1 + \gamma)$ bleibt selbstverständlich bestehen, denn dieselbe ist ja der Ausdruck der geraden Mittellinie zwischen $\frac{1}{2} D'_0$ und D_k .

Um jetzt etwas über a'_0 zu wissen zu bekommen, rufen wir die *Dampf-*

druckgleichung bei niedrigen Temperaturen zu Hilfe. Hier gilt sehr genau („Zust.gl.“, S. 300, oder L'Hydrogène et les gaz nobles, S. 15):

$$\underline{\underline{\text{nep. log } p^{\text{atm.}} = -\frac{117.6}{T} + 5.766.}}$$

Hierin ist $117.6 = \frac{a'_0}{v'_0} : R$, sodass mit $10^6 v'_0 = 1019.5$:

$$10^6 a'_0 = 117.6 \times 1019.5 \times 0.0036618 = 439.0$$

wird, sodass wir setzen können:

$$\underline{\underline{10^6 a'_0 = 439.}}$$

Für $a'_0 : a_k$ findet man folglich den Wert 0.92, während bei „gewöhnlichen“ Stoffen immer 1.5 à 1.6 gefunden wird. Statt also längs der Grenzlinie *zuzunehmen* mit abnehmender Temperatur, wie bei allen anderen Stoffen, *He* ausgenommen, *nimmt* auch hier *a* *ab*. Die ziemlich starke Abnahme von *a* bei Volumverkleinerung scheint hier die Zunahme bei Temperaturerniedrigung zu übertreffen. Die genannte Abnahme von *a* längs der Grenzlinie ist sehr wahrscheinlich auch die Ursache der obengenannten abnormen Verhältnisse hinsichtlich γ .

Diese Abnahme wird bestätigt, wenn man die Werte von *a* zwischen T_k und Tripelpunkt längs der Grenzlinie („Zust.gl.“, S. 245 und 250) berechnet.

Wir haben jetzt einige Anhaltspunkte gefunden, um jedenfalls angenähert etwas über die Grösse β in $b_g = 940 \cdot 10^{-6} + \frac{\beta}{RT}$ auszusagen, wodurch zu gleicher Zeit a_∞ bekannt wird. Die Formel (siehe § III)

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{v}}, \text{ oder } b_k = \frac{(b_g)_k}{1 + \frac{(b_g)_k - b_0}{v_k}} \text{ (bei } T_k \text{ und } v_k)$$

ergibt nämlich folgendes, wenn $10^6 b_k = 1160$ ist ($10^6 v_k = 2900$; und $\varphi_k = (b_g)_k - b_0$).

$$10^6 b_0 = 600 \left| \begin{array}{l} (b_g)_k = 1530 \left(1 + \frac{\varphi_k}{v_k} = 1.32 \right) \\ 550 \quad \quad \quad 1570 \quad \quad \quad 1.35 \\ 500 \quad \quad \quad 1600 \quad \quad \quad 1.38 \end{array} \right.$$

Nun ist bei T_k $1 : RT_k = 8.235$, sodass aus $10^6 (b_g)_k = 940 + \frac{x}{RT_k}$ hervorgeht:

$$x = (590, 630 \text{ oder } 660) : 8.235 = \text{resp. } 72, 76 \text{ und } 80.$$

Der Wert $10^6 b_0 = 600$ folgt aus den Versuchen von AMAGAT bei 0° C. (bis zu etwa 1400 atm.); der Wert 550 geht aus denjenigen von BRIDGMAN hervor (30° C. , bis ungefähr 8000 atm.). Der Wert 500 ist der wahrscheinliche Grenzwert von *b* bei *sehr hohen* Drucken (wobei die Formel für $b = f(v)$ nicht mehr gültig ist (siehe § VI und VII). Wie

sich das alles bei $t_k = -240^\circ \text{ C.}$ verhält, ist nicht bekannt, aber es ist doch wohl sehr wahrscheinlich, dass der Wert von b_0 sich nicht geändert hat. Nehmen wir als wahrscheinlichster Wert $10^6 b_0 = 550$ an (in der Region, wo die Formel für $b = f(v)$ noch gültig ist), so wird $x = 75$, und man hat:

$$\underline{10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT}} ; \quad \underline{10^6 a_g = 395 + \frac{19.5}{RT}} \quad . . . \quad (4)$$

wobei $395 - 75$ gehörig $= 320$ ist, wie von der Formel (2) verlangt wird. Dadurch wird nun

$$10^6 (b_g)_k = \underline{1560} ; \quad 10^6 (a_g)_k = \underline{556},$$

sodass $(b_g)_k : b_k = \underline{1.34}$ und $(a_g)_k : a_k = \underline{1.17}$ wird. Bei T_k ist somit b_k noch weit vom Grenzwert bei $v = \infty$ entfernt; so auch a_k , aber weniger. Die Grösse $((b_g)_k - b_k) : b_k$ ist gerade 2-mal grösser (0.34) als $((a_g)_k - a_k) : a_k$ (0.17). Ist der Wert 1.17 richtig, so würde daraus hervorgehen, dass in (siehe § III)

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{a_g - a_0}{a_0} \frac{b_0}{v}}$$

bei T_k und v_k $\frac{(a_g)_k - a_0}{a_0} \frac{b_0}{v_k} = 0.17$ ist, folglich (mit $10^6 b_0 = 550$ und $10^6 v_k = 2900$) $\frac{(a_g)_k}{a_0} - 1 = 0.90$. Mit $10^6 (a_g)_k = 556$ wird demnach $10^6 a_0 = 293$ (≈ 300), was gewiss unerwartet klein ist; aber nicht unmöglich, da $10^6 a_\infty$ (d.h. a_g bei $T = \infty$) den ungefähren Wert 400 hat.

VI.

Die Isotherme von 0° C. bis 2800 atm. (AMAGAT).

Nachdem wir jetzt einige Einsicht bekommen haben in den wahrscheinlichen Werten von b_g und a_g bei verschiedenen Temperaturen, werden wir dazu übergehen, die Werte von b längs einer Isotherme bis an hohen Werten von p , d.h. geringen Werten von v , zu bestimmen. Erstens bei 0° C. (AMAGAT).

Der Wert von $10^6 a_g$ ist hier nach (4) $= 395 + 19.5 = 414.5 = \underline{415}$.

Und da $a_0 \approx 300$ ist (siehe oben), so wird hier $10^6 c = \frac{a_g - a_0}{a_0} \cdot 10^6 b_0$ (mit $10^6 b_0 = 550$) $= \underline{210}$, welchen Wert wir jetzt nicht vernachlässigen wollen, wie wir das früher („Zust.gl.“, S. 80) gemacht haben. Da (siehe § III)

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{c}{v}} \text{ gesetzt wurde, so ist } \frac{a}{v^2} = \frac{415 \cdot 10^{-6}}{v(v + 210 \cdot 10^{-6})} = \frac{415}{10^6 v(v + 210 \cdot 10^{-6})},$$

$$\text{und weiter } v - b = \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} = \frac{0.9994}{p + \frac{a}{v^2}}.$$

TABELLE V.

Werte von b nach AMAGAT (0° C.)

$p^{atm.}$	$10^6 v$	$10^6 v (v + 210 \cdot 10^{-6})$	$\frac{10^6 a_g}{\text{ibid.}} = \frac{a}{v^2}$	$10^6 (v-b) = 999400 : (p + a/v^2)$	$10^6 b$	$10^6 b = \frac{1058}{1 + \frac{463}{10^6 v}} \Delta_{form.-gef.}$	
100	10690	116.52	3.6	9647	(1043)	1014	—
200	5690	33.57	12.3	4707	983	979	— 4
300	4030	17.09	24.3	3082	948	949	+ 1
400	3207	10.96	37.9	2282	925	924	— 1
500	2713	7.930	52.3	1810	903	904	+ 1
600	2386 ⁵	6.197	66.9	1498 ⁶	888	886	— 2
700	2149 ⁵	5.072	81.7	1278 ⁵	871	870	— 1
800	1971	4.299	96.4	1115	856	857	+ 1
900	1833 ⁵	3.747	111	988 ⁵	845	845	0
1000	1722 ⁵	3.329	125	888 ⁴	834	834	0
1100	1637	3.024	137	808	829	825	— 4
1200	1557 ⁵	2.753	151	739 ⁷	818	816	— 2
1300	1491	2.536	163	683	808	807	— 1
1400	1432	2.351	176	634	798	800	+ 2
1500	1380	2.194	189	592	788	792	+ 4
1600	1334 ⁵	2.061	201	554 ⁹	780	785	+ 5
1700	1294 ⁵	1.948	213	522 ⁴	772	779	+ 7
1800	1258	1.847	224	494	764	773	+ 9
1900	1225	1.758	236	468	757	768	+ 11
2000	1194 ⁵	1.678	247	444 ⁸	750	762	+ 12
2100	1166 ⁵	1.606	258	423 ⁸	743	757	+ 14
2200	1141	1.541	269	405	736	753	+ 17
2300	1118	1.485	279	388	730	748	+ 18
2400	1094 ⁵	1.435	289	371 ⁷	726	744	+ 18
2500	1078	1.388	299	357	721	740	+ 19
2600	1059 ⁵	1.346	308	343 ⁷	716	736	+ 20
2700	1042	1.305	318	331	711	733	+ 22
2800	1024 ⁵	1.265	328	319 ⁵	705	729	+ 24

Wie man sieht, ist hier die von mir vorgestellte, einfache Formel für $b = f(v)$ gültig bis zu 1400 à 1500 atm. Bei höheren Drucken nimmt b etwas schneller ab als von der Formel verlangt wird, aber sogar bei 2800 atm. ist die Abweichung nicht grösser als ungefähr 3 %.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass das kritische Volum, wofür wir in § V $2900 \cdot 10^{-6}$ fanden, bei 0° C. schon bei 430 atm. erreicht wird. Und das extrapolierte Volum bei $T=0$, $p=0$, nämlich $1020 \cdot 10^{-6}$, gerade bei 2800 atm. Bei höheren Drucken wird es fortwährend geringer — bis zu etwa $500 \cdot 10^{-6}$ bei $p=\infty$, also nur die Hälfte des kleinsten Flüssigkeitsvolums längs der Grenzlinie!

Da in obiger Formel $463 \cdot 10^{-6} = b_g - b_0$ ist, so wird (mit $10^6 b_g = 1058$) $10^6 b_0 = 595$. Aber dieser Wert gilt nur, wie wir sahen, bis ungefähr 1500 atm.; der wirkliche Wert von b_0 wird niedriger ausfallen.

Wir fanden für $10^6 b_g$ den Wert 1058, während die Formel $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT}$ nur 1015 ergeben würde. Aber das kommt dadurch, dass die v -Werte von AMAGAT bekanntlich alle zu hoch sind, was sich auch daraus ergibt, dass $10^6 B = 10^6 (RT b_g - a_g^2)$ nicht = 600 wird, wie Tabelle I ergibt, sondern $1058 - 415 = 643$, also 43 Einheiten zu hoch.

Für die Zustandsgleichung können wir nunmehr schreiben:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} \quad ; \quad a = \frac{a_g}{1 + c/v} \quad ; \quad b = \frac{b_g}{1 + \varphi/v},$$

wo $c = \frac{a_g - a_0}{a_0} b_0$ ist, und $\varphi = \frac{b_g - b_0}{b_0}$. Dadurch wird $v-b = \frac{v-b_0}{1 + \varphi/v}$, und wir können schreiben:

$$\underline{p + \frac{a_g}{v(v+c)} = \frac{RT}{v-b_0} \left(1 + \frac{\varphi}{v}\right) \dots \dots \dots (5)}$$

worin für H_2 nach (4) $10^6 a_g = 395 + \frac{19.5}{RT}$ ist, und $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT}$.

Die Werte von a_g und b_g sind also bei jeder Temperatur verschieden (auch die von c und φ , welche Grössen noch a_g , resp. b_g enthalten). Für H_2 ist $b_0 = 550$, $a_0 = 300$, und so gibt die sehr einfache Gleichung (5) das ganze thermische Verhalten eines Stoffes wieder, bei grossen und geringen Volumen, und bei hohen und niedrigen Temperaturen. Man braucht wahrlich nicht solche komplizierte und theoretisch nicht berechnete Zustandsgleichungen aufzustellen, wie die in § I genannten Amerikaner das machen, ohne damit mehr zu erreichen als die einfache v. D. WAALS'sche Zustandsgleichung mit unseren einfachen Funktionen, welche die Veränderlichkeit von a und b mit v und T angeben!

Wir werden jetzt noch sehen lassen, in welcher Weise man die obige Zustandsgleichung umformen kann, wodurch dieselbe in einer Form ge-

bracht wird, welche derjenigen für grosse Volumen ganz analog ist. Aus (5) geht nämlich hervor, da $\varphi = b_g - b_0$ ist:

$$pv = RT \frac{v + b_g - b_0}{v - b_0} - \frac{a_g}{v + c} = RT \left(1 + \frac{b_g}{v - b_0} \right) - \frac{a_g}{v + c},$$

somit

$$\underline{pv - RT = RT \frac{b_g}{v - b_0} - \frac{a_g}{v + c}}, \quad \dots \dots \dots (5^a)$$

was bei grossem v übergeht in $pv - RT = \frac{RT b_g - a_g}{v} = \frac{B}{v}$.

Jetzt eliminieren wir a_g mittels der Beziehung $RT b_g - a_g = B$, sodass wir bekommen:

$$pv - RT = RT \left(\frac{b_g}{v - b_0} - \frac{b_g}{v + c} \right) + \frac{B}{v + c},$$

oder

$$(pv - RT)(v + c) = RT \frac{b_g(b_0 + c)}{v - b_0} + B.$$

Setzt man nun

$$\underline{\frac{pv}{RT} - 1 = \omega}; \quad \underline{\frac{B}{RT} = b_g - \frac{a_g}{RT} = B'}.$$

so wird schliesslich:

$$\underline{\omega(v + c) = \frac{b_g(b_0 + c)}{v - b_0} + B'}, \dots \dots \dots (5^b)$$

was bei grossem v wiederum übergeht in $\omega v = B'$, oder $\omega = \frac{B'}{v}$.

Für den praktischen Gebrauch kann man nun mit $b_g(b_0 + c) = \gamma$ schreiben:

$$\omega(v^2 - v(b_0 - c) - b_0 c) = \gamma + B'v - B'b_0.$$

somit mit $\gamma - B'b_0 = \underline{b_g(b_0 + c) - B'b_0 = x}$; $\underline{b_0 - c = y}$; $\underline{b_0 c = z}$:

$$\underline{x + \omega v \cdot y + \omega \cdot z = v(\omega v - B')}, \quad \dots \dots \dots (5^c)$$

sodass aus jedesmal drei Beobachtungen auf einer Isotherme die drei unbekanntes Grössen x , y und z , und daraus b_g , b_0 und c berechnet werden können. Aus $b_0 - c = y$ und $b_0 c = z$ hat man sogleich b_0 und c , und dann b_g aus x . Man mache sich darüber jedoch nicht zuviel Illusionen, denn aus den verschiedenen Teilgleichungen bekommt man nach Elimination von x ein System von Gleichungen $\varepsilon y + \varepsilon' z = \varepsilon''$, welche (infolge der experimentellen Fehler) so unregelmässig sind, dass man daraus kaum genaue Werte für z und y berechnen kann. Man ersieht das sobald aus der nachfolgenden Tabelle ($RT = 0.9994$; $10^6 B' = 643$).

TABELLE VI.

p	$w = \frac{pv}{RT} - 1$ (Koëff. z')	$w \cdot 10^6 v$ (Koëff. y')	$Ibid. - 10^6 B'$	$10^6 v \times$ ($Ibid. - 10^6 B'$)	
100	0.0697	745	102	(1090) · 10 ³	$(y' = 10^6 y; z' = 10^{12} z).$
200	0.1387	789	146	831 ..	
300	0.2098	845	202	814 ..	
400	0.2836	910	267	856 ..	$65y' + 0.0738 z' = 42000$
500	0.3574	970	327	887 ..	$60y' + 0.0738 z' = 31000$
600	0.4328	1033	390	931 ..	$63y' + 0.0754 z' = 44000$
700	0.5056	1087	444	954 ..	$54y' + 0.0728 z' = 23000$
800	0.5778	1139	496	979 ..	$52y' + 0.0722 z' = 25000$
900	0.6512	1194	551	1010 ..	$55y' + 0.0734 z' = 31000$
1000	0.7236	1246	603	1039 ..	$52y' + 0.0724 z' = 29000$
1100	0.8019	1313	670	1097 ..	$67y' + 0.0783 z' = 58000$
1200	0.8702	1355	712	1109 ..	$42y' + 0.0683 z' = 12000$
1300	0.9395	1401	758	1130 ..	$46y' + 0.0695 z' = 21000$
1400	1.0061	1441	798	1143 ..	$40y' + 0.0666 z' = 13000$

Der Verlauf ist in der Tat sehr unregelmässig, wie das oft bei solchen Rechnungen mit Differenzen der Fall ist. Zwischen 300, 1000 und 1300 atm., wo die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Formel (siehe Tabelle V) sehr gut ist, findet man:

$$\left. \begin{aligned} 401 y' + 0.5138 z' &= 225000; & y' + 0.001281 z' &= 561.1 & (300-1000^{atm.}) (a) \\ 155 y' + 0.2159 z' &= 91000; & y' + 0.001393 z' &= 587.1 & (1000-1300 \text{ ,,}) (b) \\ 556 y' + 0.7297 z' &= 316000; & y' + 0.001312 z' &= 568.3 & (300-1300 \text{ ,,}) (c) \end{aligned} \right\}.$$

(a) und (b) geben $z' = 232100$; (b) und (c) ebenfalls 232100; (a) und (c) 232300; sodass aus diesen drei Beobachtungen $z' = 232000$ sich ergeben würde. Aus der Gleichung (c) würde hervorgehen ($y' = 10^6 b_0 - 10^6 c$, $z' = 10^6 b_0 \times 10^6 c$; was $10^{12} x$ (bei $p = 300$) betrifft, siehe weiter unten):

$z' = 0$	$y' = 568.3$	$10^6 b_0 = 568$	$10^6 c = 0$	$10^{12} x = 333600$	$10^6 b_g = 1230$
$z' = 50000$	$y' = 502.7$	588	85	378500	1124
$z' = 100000$	$y' = 437.1$	603	166	423500	1055
$z' = 125000$	$y' = 404.3$	610	205	446000	1028
$z' = 232000$	$y' = 264.6$	632	367	541600	949

Wir berechneten am Anfang dieses Paragraphen $10^6 c = 210$ ($a_0 = 300$), was mit $z' = 128000$ übereinstimmt. Der Wert von $10^6 b_0$ ist dann $= 610$, was für Drucke bis 1400 atm. sehr gut möglich ist (siehe oben). Wäre jedoch $z' = 232000$, wie wir oben fanden, so würde erstens b_0 zu hoch ausfallen, aber zweitens vielleicht auch c , da $10^6 c = 367$ statt 210 für $10^6 a_0$ den etwas zu kleinen Wert 250 ergeben würde, statt ungefähr 300. Eines ist jedoch wohl sicher, nämlich dass $10^6 c$ *nicht* $= 0$ ist, wie man früher wohl glaubte; sondern mindestens etwa 200, sodass in der Folge auch die *Volum*-abhängigkeit von a keineswegs vernachlässigbar ist. Bei 0° C. z.B. $10^6 a_g$ (bei $v = \infty$) $= 415$, $10^6 a_0 = 300$.

Was x und b_g in obiger Tabelle betrifft, so hat man nach (5^c):

$$10^{12} x = 10^6 v (\omega \cdot 10^6 v - 10^6 B') - (\omega \cdot 10^6 v) y' - \omega z',$$

was z.B. bei $p = 300$ atm. ergibt (siehe oben):

$$\begin{aligned} 10^{12} x &= 814000 - 845.4 \times 568.3 - 0.2098 \times 0 &= 333600 \\ &814000 - 845.4 \times 502.7 - 0.2098 \times 50000 &= 378500 \\ &814000 - 845.4 \times 437.1 - 0.2098 \times 100000 &= 423500 \\ &814000 - 845.4 \times 404.3 - 0.2098 \times 125000 &= 446000 \\ &814000 - 845.4 \times 264.6 - 0.2098 \times 232000 &= 541600 \end{aligned}$$

Und da $10^{12} x = 10^6 b_g (10^6 b_0 + 10^6 c) - 10^6 B' \cdot 10^6 b_0$ ist, so findet man hieraus leicht die oben angegebenen Werte von $10^6 b_g$. Aus diesen Werten geht ebenfalls hervor, dass — da $10^6 b_g = 940 + 75 = 1015$ erwartet werden kann, oder etwas höher (siehe Tabelle V) — der Wert von $10^6 c$ jedenfalls in der Nähe von 200 liegen wird, und dass der Wert 367, welcher $10^6 b_g = 949$ ergeben würde, viel zu hoch ist.

Wie man sieht, sind beide Methoden benutzbar, die von Tabelle V und die von VI; dieselben kontrollieren einander gegenseitig. Mit $10^6 c = 210$ findet man nach Tabelle V $10^6 b_g = 1058$, $10^6 b_0 = 595$, während Tabelle VI mit $10^6 c = 210$ ergibt $10^6 b_g = 1030$; $10^6 b_0 = 611$. Der Umstand, dass hier die zweite Methode einen unwahrscheinlichen Wert von $10^6 c$ (nämlich 367) ergeben würde, möchte vielleicht der Methode von Tabelle V den Vorzug verleihen; speziell wenn die bei den verschiedenen Werten von p gemessenen Werte (wie bei AMAGAT) keiner genügenden Genauigkeit beanspruchen können.

VI.

Die Isotherme von 30° C. bis 12600 atm.

(BRIDGMAN).

Da p in kg/cm^2 gegeben ist, müssen alle Druckwerte durch 1.03323 dividiert werden, um atm. zu erhalten. Weiter ist v in $\text{cm}^3/\text{gr.}$ gegeben, sodass zur Reduzierung auf normale Einheiten mit $2.0154 : 22416 =$
 $= 0.000089909$ multipliziert werden muss. Für $10^6 a_g$ ist $395 + \frac{19.5}{RT} =$

TABELLE VII.
($c = 0$).

p kg/cm ²	$p^{atm.}$	v cm ³ /g	$10^6 v_{norm.}$	$10^6 v^2$	$\frac{10^6 a}{10^6 v^2}$	$p + \frac{a}{v^2}$	$10^6 (v-b) =$ 1110000 : ibid.	$10^6 b$	$10^6 b = 1 + \frac{1015}{10^6 v}$	$\Delta_{form.-gef.}$
2000	1936	13.89	1249	1.560	269	2205	503	746	746	0
3000	2904	11.64	1047	1.096	384	3287	338	709	710	+ 1
4000	3871	10.52	945.8	0.8945	470	4341	256	690	688	- 2
5000	4839	9.80	881.1	0.7763	541	5380	206	675	672	- 3
6000	5807	9.29	835.3	0.6977	602	6409	173	662	660	- 2
7000	6775	8.87	797.5	0.6360	661	7436	149	648	649	+ 1
8000	7743	8.55	768.7	0.5909	711	8454	131	638	640	+ 2
9000	8711	8.26	742.7	0.5516	762	9473	117	626	632	+ 6
10000	9678	8.01	720.2	0.5187	810	10488	106	614	625	+ 11
11000	10646	7.78	699.5	0.4893	859	11505	96	603	618	+ 15
12000	11614	7.55	678.8	0.4608	912	12526	89	590	610	+ 20
13000	12582	7.32	658.1	0.4331	970	13552	82	576	603	+ 27

= 395 + 18 = 413 genommen (RT bei $30^\circ = 1.110$). Nehmen wir nun erst $c = 0$, d.h. a unabhängig von v , was — wie wir gesehen haben — nicht richtig ist; aber wir wollen mal sehen, in welchem Masse die Werte von b geändert werden, wenn man später $10^6 c = 210$ nimmt, wie oben bei AMAGAT (eigentlich 206 wegen $10^6 a_g = 412.5$ statt 414.5).

Ebenso wie bei AMAGAT nehmen die b -Werte in Wirklichkeit etwas schneller ab, mit abnehmendem Volum, als die von der Formel gelieferten Werte. Bei 30°C . ist $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT} = 1008$, sodass 1015 gut passt.

Die Formel für b ergibt bis 8000 atm. $10^6 b_0 = 1015 - 450 = 565$, welcher Wert also fortwährend geringer ausfällt, wenn das Volum sehr klein wird. (Bei AMAGAT, bis 1400 atm., gab die Formel 595).

Jetzt wiederholen wir die ganze Rechnung für $10^6 c = 210$.

TABELLE VIII.

 $(10^6 c = 210)$.

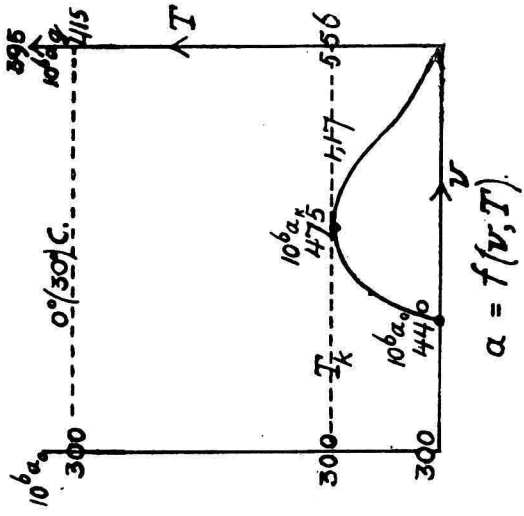
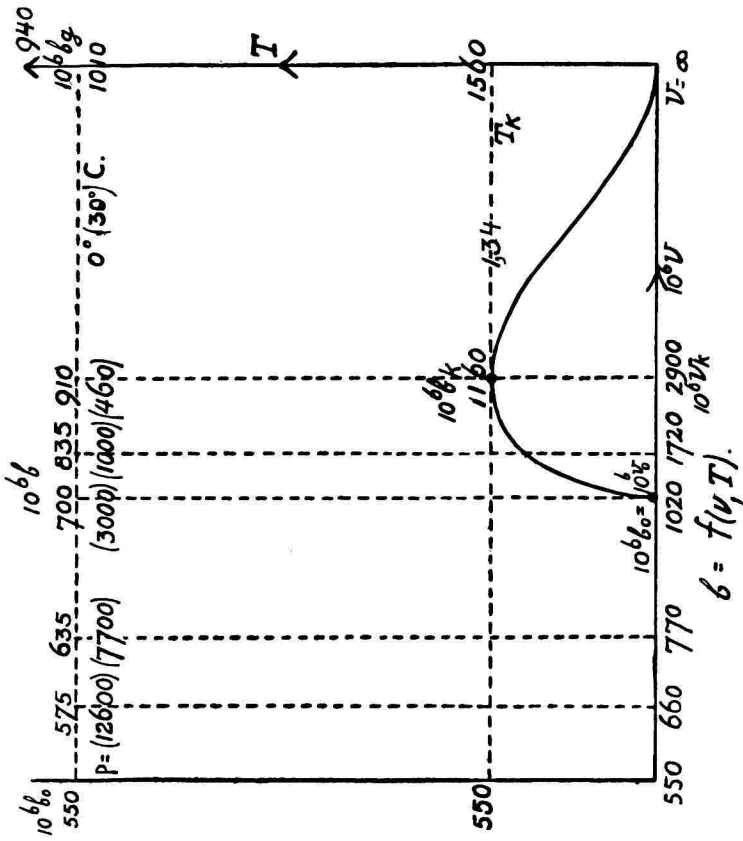
$p \text{ kg/cm}^2$	$10^6 v (v + 210 \cdot 10^{-6})$	$\frac{10^6 a_g}{\text{ibid.}} = \frac{a}{v^2}$	$p^{\text{atm.}} + \frac{a}{v^2}$	$10^6 (v - b)$	$10^6 b$	$10^6 b = \frac{1000}{1 + \frac{440}{10^6 v}}$	$\Delta_{\text{form.-gef.}}$
2000	1.822	227	2163	513	736	740	+ 4
3000	1.316	314	3218	345	702	704	+ 2
4000	1.093	378	4249	261	685	683	- 2
5000	0.9614	430	5269	211	670	667	- 3
6000	0.8731	473	6280	177	659	655	- 4
7000	0.8035	514	7289	152	645	644	- 1
8000	0.7523	549	8292	134	635	636	+ 1
9000	0.7076	584	9295	119	623	628	+ 5
10000	0.6699	616	10294	108	612	621	+ 9
11000	0.6362	649	11295	98	601	614	+ 13
12000	0.6033	685	12299	90	589	607	+ 18
13000	0.5713	723	13305	83	575	599	+ 24

Die Uebereinstimmung ist bei den ersten zwei Beobachtungen etwas weniger gut, aber sonst ungefähr die Gleiche. Für $10^6 b_0$ findet man jetzt $1000 - 440 = 560$, was nicht viel von 565 verschieden ist.

Jedenfalls kann man sagen, dass eine Formel von der einfachen Form $b = b_g : \left(1 + \frac{\varphi}{v}\right)$ bis zu etwa 8000 atm. richtig ist.

Zum Schluss rekapitulieren wir in den untenstehenden v, T -Figuren die oben gefundenen Verhältnisse in Bezug auf b und a .

Aus alledem ist nun wohl ersichtlich in wie hohem Masse die Grössen a und b der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung von T und besonders von v abhängig sind. Diese Abhängigkeit wird jedoch durch



ganz einfache Beziehungen festgelegt, nämlich bei *Wasserstoff* durch

$$\left. \begin{aligned} 10^6 b_g &= 940 + \frac{75}{RT} & ; & & 10^6 a_g &= 395 + \frac{19.5}{RT} \\ b &= \frac{b_g}{1 + \tau/v} & ; & & a &= \frac{a_g}{1 + c/v} \end{aligned} \right\}$$

welche Beziehungen zum ersten Male von mir angegeben wurden, und woraus man ersieht, dass einerseits die VAN DER WAALS'sche Gleichung mit a und b *konstant*, wie man oft noch glaubt, niemals zum Ziele führen kann; und dass andererseits die verwickelten amerikanischen Zustandsgleichungen glücklicherweise nicht nötig sind.

Tavel sur Clarens (Schweiz), 1930—1931.
