

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

(Communicated at the meeting of September 26, 1931).

I.

Die Ausdrücke für v_k und $v_k : b_k = r$.

Wir haben in unserem vorhergehenden Aufsatz ¹⁾ gesehen, dass in der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung die Parameter a und b starke Volumfunktionen sind, nämlich etwa

$$b = \frac{b_g}{1 + \tau/v} ; \quad a = \frac{a_g}{1 + c/v},$$

wo dann weiter b_g und a_g (d.h. b und a bei $v = \infty$) noch starke Temperaturfunktionen sind (vgl. Proceedings, l.c., S. 359—360). Diese Tatsachen waren schon längst bekannt ²⁾, doch haben wir in den beiden zitierten Aufsätzen die Betrachtungen (für Wasserstoff) noch etwas weiter geführt, wobei eine Trennung der beiden Grössen a und b versucht worden ist. Bekanntlich ist eine solche Trennung sehr schwierig, ja bei grossen Volumen, wo diese Grössen in $RTb_g - a_g$ immer *vereinigt* vorkommen, sogar unmöglich. Jetzt müssen wir noch etwas sagen über die Ausdrücke für die *kritischen Grössen*, welche — wenn auch $a = f(v)$ angenommen wird — einer gründlichen Nachprüfung bedürfen.

Die Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

kann nunmehr geschrieben werden, wenn für a der obige Ausdruck eingesetzt wird:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_g}{v(v + c)}.$$

Hierin werden wir $v(v + c)$ durch $(v + \frac{1}{2}c)^2$ ersetzen. Denn $\frac{1}{4}c^2$ kann

¹⁾ Proceedings 34, 227—238, 348—360.

²⁾ Siehe die Zusammenfassung aller dieser über ungefähr 30 Jahren laufenden Untersuchungen in meinem Buche: „Ueber die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten“. Leipzig, L. VOSS, 1924.

in der Nähe von T_k immer vernachlässigt werden. Bei H_2 ist z.B. $a_k = a_g : (1 + 1/5)$. Schreibt man dafür $a_g : (1 + 1/10)^2$, so ist der Fehler $1/100$ auf $6/5$, d.h. 1 auf 120. Und bei Volumen zwischen v_k und $v = \infty$ ist dieser Fehler noch viel geringer¹⁾. Wir haben also :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_g}{(v + 1/2 c)^2} \dots \dots \dots (1)$$

Hieraus geht hervor, wenn wir $\left(\frac{db}{dv}\right)_t = b'$ und $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_t = b''$ schreiben :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dp}{dv}\right)_t &= -\frac{RT}{(v - b)^2} (1 - b') + \frac{2 a_g}{(v + 1/2 c)^3} \\ \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t &= \frac{2 RT}{(v - b)^3} (1 - b')^2 + \frac{RT}{(v - b)^2} b'' - \frac{6 a_g}{(v + 1/2 c)^4} \end{aligned} \right\}$$

Diese Differentialquotienten sind nun = 0 bei T_k , sodass wir bekommen :

$$\left. \begin{aligned} RT_k (1 - b'_k) &= \frac{2 (a_g)_k (v_k - b_k)^2}{(v_k + 1/2 c_k)^3} \\ RT_k [2 (1 - b'_k)^2 + (v_k - b_k) b''_k] &= \frac{6 (a_g)_k (v_k - b_k)^3}{(v_k + 1/2 c_k)^4} \end{aligned} \right\}$$

und hieraus durch Teilung die Grundgleichung für v_k :

$$3 \frac{v_k - b_k}{v_k + 1/2 c_k} = \frac{2 (1 - b'_k)^2 + (v_k - b_k) b''_k}{1 - b'_k} \dots \dots \dots (2)$$

Nur wenn b'_k, b''_k und $c_k = 0$ wären, würde $3(v_k - b_k) : v_k = 2$ sein, d. h. $v_k = 3b_k$. Aber, da dieses bei keinem einzigen Stoff der Fall ist, so wird überall $v_k < 3b_k$ ausfallen. Bei allen sogenannten „gewöhnlichen“ Stoffen wird $v_k = 2b_k$ sein. (Siehe „Zust.gl.“, Iles Kapitel: Der kritische Zustand). Bei H_2 ist wahrscheinlich $v_k = 2 1/2 b_k$ (Proceed. l.c.).

Setzt man

$$\underline{v_k : b_k = r} \quad ; \quad \underline{1/2 c_k : v_k = y},$$

so wird (2) :

$$3 \frac{1 - 1/r}{1 + y} = 2 (1 - b'_k) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \frac{v_k b''_k}{1 - b'_k}$$

Mit

$$\underline{(1 + y) (1 - b'_k) = w} \quad ; \quad \underline{-(1 + y) \frac{v_k b''_k}{1 - b'_k} = z}$$

¹⁾ Hätte man $V_a = V_{a_g} : (1 + c'/v)$ gesetzt, so wäre $a : v^2 = a_g : (v + c')^2$, sodass dies (der Ausdruck von CLAUSIUS für CO₂) dann strenge richtig wäre.

bekommen wir also :

$$3(r-1) = 2rw - (r-1)z, \quad \text{oder} \quad (r-1)(3+z) = 2rw,$$

d.h.

$$\frac{r-1}{r} = \frac{2w}{3+z} \cdot \dots \dots \dots (2^a)$$

Aus der ersten der obenstehenden Gleichungen für RT_k bekommt man weiter, mit $(a_g)_k = a_k(1-y)^2$:

$$RT_k = \frac{2 a_k (1+y)^2 v_k^2 (1 - 1/r)^2}{(1 - b'_k) v_k^3 (1+y)^3} = \frac{2 a_k (r-1)^2}{v_k} \frac{1}{r^2 (1 - b'_k) (1+y)}$$

oder

$$\underline{RT_k = \frac{a_k}{b_k} \frac{2(r-1)^2}{r^3} \frac{1}{w} \dots \dots \dots (3)}$$

Und für p_k geht aus der Zustandsgleichung (1) hervor :

$$p_k = \frac{2a_k (r-1)^2}{b_k} \frac{1}{r^3} \frac{1}{w (r-1) b_k} - \frac{a_k}{r^2 b_k^2},$$

wenn für $v_k = b_k$ gesetzt wird $(r-1) b_k$, und $(a_g)_k : (v_k + 1/2 c_k)^2 = (a_g)_k : v_k^2 (1+y)^2 = a_k : v_k^2 = a_k : r^2 b_k^2$. Denn wegen $a = a_g : (1 + 1/2 c/v)^2$ ist $a_k = (a_g)_k : (1+y)^2$. Das giebt somit:

$$\underline{p_k = \frac{a_k}{b_k} \frac{1}{r^2} \left[\frac{2(r-1)}{r} \frac{1}{w} - 1 \right] \dots \dots \dots (4)}$$

Und für $s = RT_k : p_k v_k = RT_k : r p_k b_k$ bekommt man :

$$s = \frac{2(r-1)^2}{r^3} \frac{1}{w} : \frac{1}{r} \left[\frac{2(r-1)}{r} \frac{1}{w} - 1 \right],$$

oder

$$\underline{s = \frac{2(r-1)^2}{r^2} \frac{1}{2(r-1) : r - w} \dots \dots \dots (5)}$$

Wird hierin für $(r-1) : r$ sein Wert aus (2a) substituiert, so wird auch :

$$s = \frac{8w^2}{(3+z)^2} \frac{1}{4w : (3+z) - w} = \frac{8w}{3+z} \frac{1}{4 - (3+z)},$$

oder

$$s = \frac{8w}{(3+z)(1-z)} = 4 \frac{r-1}{r} \frac{1}{1-z}, \dots \dots \dots (5^a)$$

sodass $rs = \frac{4(r-1)}{1-z}$ wird.

Wären b'_k, b''_k und $y=0$, so würde $w=1, z=0$ sein, und es wäre

$$\left. \begin{aligned} \frac{r-1}{r} &= \frac{2}{3} \quad (r=3) \quad ; \quad RT_k = \frac{8}{27} \frac{a_k}{b_k} \\ p_k &= \frac{1}{27} \frac{a_k}{b_k^2} \quad ; \quad s = \frac{8}{3} \quad , \quad rs = 8 \end{aligned} \right\}$$

Sind also a_k, y, b_k, b'_k und b''_k bekannt, so sind aus den drei Gleichungen (2) oder (2a), (3) und (4) die drei kritischen Grössen v_k, T_k und p_k vollständig bestimmt¹⁾. Sind jedoch die genannten Grössen unbekannt, so kann man umgekehrt aus den zwei Gleichungen (2a) und (5) oder (5a) die zwei Grössen w und z nur dann bestimmen, wenn man für r einen willkürlichen Wert annimmt (s ist experimentell bekannt). Aus w und z

¹⁾ Wir brauchen hier natürlich die sonderbaren Ansichten (in der Z. f. physik. Ch., 1929 (A), 142, 37) des Herrn K. BENNEWITZ (einer des Grossmeister einer transcendentalen Thermodynamik und Kinetik), dass die drei kritischen Grössen durch die zwei Gleichungen

$$\left(\frac{dp}{dt} \right)_v = 0, \quad \left(\frac{d^2p}{dt^2} \right)_v = 0$$

nicht bestimmt sind, und dass es somit keinen kritischen Punkt, sondern ein ganzes kritisches Gebiet (!) gibt, nicht zu wiederlegen. Denn er vergisst offenbar als dritte Beziehung die Zustandsgleichung selbst!! An anderer Stelle redet er von zwei kritischen Punkten: dem „gewöhnlichen“ und dem „energetischen“ (?) kritischen Punkt. Also ein „Gebiet“ mit nur zwei Punkten? Bekanntlich hatte CALLANDER ähnliche Ansichten über das Bestehen eines kritischen „Gebietes“.

Herr BENNEWITZ verwirft die v. D. WAALS'sche Zust.gl. mit a und b konst., weil dieselbe (selbstverständlich) verschiedene Grössen quantitativ nicht richtig wiedergibt. Aber er weiss offenbar nicht, dass seit 50 Jahren die Veränderlichkeit von a und b mit v und T bekannt ist; und darum bevorzugt er die (falsche) WOHL'sche Zustandsgl., obgleich die Absurdität dieser Gl. schon längst bewiesen ist (u. A. von WEGSCHEIDER; vgl. meinen vorhergehenden Aufsatz, S. 227).

Weiter nimmt er überall, wo etwas nicht stimmt, „Assoziation“ an, sogar bei der krit. Temp. (z.B. bei CO_2), und redet von „Häufungswärme“. An anderer Stelle behauptet er jedoch, dass der nämliche CO_2 zu 93% „dissoziiert“ sei!!

Auch nimmt er zwei Molekülarten an; die Flüssigkeitsmol. sind grösser (!) als die Gas-moleküle; er verwirrt offenbar b und m (das eigentliche Volum der Moleküle). b kann = $4m$ sein (bei sehr verdünnten Gasen) und $\sim 2.5m$ (bei Flüssigkeiten). Vgl. den Schluss des heutigen Aufsatzes.

Und schliesslich meint er, dass im krit. Punkt (doch wieder ein Punkt?) die Materie betrachtet werden muss als eine „Lösung in sich selber“! Das alles wird noch in 1929 in der Z. f. physik. Ch. geschrieben und gedruckt, 60 Jahre nach ANDRÉWS (1871) und v. D. WAALS (1873).

können dann weiter die Grössen x in $b_k = (b_g)_k : \left(1 + \frac{\varphi^k}{v_k}\right) = (b_g)_k : (1+x)$ und y in $a_k = (a_g)_k : \left(1 + \frac{1/2 C_k}{v_k}\right)^2 = (a_g)_k : (1+y)^2$ berechnet werden.

II.

Berechnung von w und z , x und y , a_k und b_k .

Nehmen wir erst für $b = f(v)$ die bekannte Funktion

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{\varphi}{v}}, \dots \dots \dots (6)$$

wo $\varphi = b_g - b_0$, sodass $b = b_0$ wird bei $v = b_0$. Hieraus geht hervor :

$$b' = \left(\frac{db}{dv}\right)_t = \frac{b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^2} \cdot \frac{\varphi}{v^2} ;$$

$$b'' = \left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_t = \frac{2 b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^3} \left(\frac{\varphi}{v^2}\right)^2 - \frac{2 b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^2} \cdot \frac{\varphi}{v^3}$$

$$= \frac{2 b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^3} \frac{\varphi}{v^4} [\varphi - v(1 + \frac{\varphi}{v})] = - \frac{2 b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^3} \cdot \frac{\varphi}{v^3} .$$

also
$$vb'' = - \frac{2 b_g}{(1 + \frac{\varphi}{v})^3} \cdot \frac{\varphi}{v^2} .$$

Bei T_k ist deshalb, weil $(b_g)_k : (1 + \frac{\varphi_k/v_k}{v_k}) = b_k$ ist, wenn $\frac{\varphi_k/v_k}{v_k} = x$ gesetzt wird :

$$\left. \begin{aligned} b'_k &= \frac{b_k}{v_k} \frac{\frac{\varphi_k/v_k}{v_k}}{1 + \frac{\varphi_k/v_k}{v_k}} = \frac{1}{r} \frac{x}{1+x} \\ v_k b''_k &= -2 \frac{b_k}{v_k} \frac{\frac{\varphi_k/v_k}{v_k}}{(1 + \frac{\varphi_k/v_k}{v_k})^2} = - \frac{2}{r} \frac{x}{(1+x)^2} \end{aligned} \right\} \dots \dots (7)$$

Aus (2^a) und (5^a) geht jetzt hervor :

$$w = \frac{r-1}{r} \cdot \frac{3+z}{2} ; \quad 1-z = \frac{4(r-1)}{rs} .$$

Für $3+z$ findet man also $4\left(1 - \frac{r-1}{rs}\right)$, sodass wir bekommen :

$$\underline{w = \frac{2(r-1)}{r} \left(1 - \frac{r-1}{rs}\right)} ; \quad \underline{z = 1 - 4 \frac{r-1}{rs}} \dots \dots (8)$$

Da nun $w = (1 + y)(1 - b'_k)$ ist, und $z = - (1 + y) \frac{v_k b''_k}{1 - b'_k}$, so wird y eliminiert in der Beziehung

$$\frac{w}{z} = \frac{(1 - b'_k)^2}{-v_k b''_k} = \frac{2(r-1)}{r} \frac{rs - (r-1)}{rs - 4(r-1)} \dots \dots \dots (8^a)$$

Und da $1 - b'_k$ und $-v_k b''_k$ nach (7) gegeben sind, so folgt aus

$$\left(1 - \frac{1}{r} \frac{x}{1+x}\right)^2 : \frac{2}{r} \frac{x}{(1+x)^2} = \frac{w}{z},$$

oder

$$\underline{\left(1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right) x\right)^2} : \frac{2x}{r} = \frac{w}{z} \dots \dots \dots (9)$$

eine quadratische Gleichung für x . Es ist dann weiter y bekannt aus

$$\underline{1 + y} = \frac{w}{1 - b'_k} \dots \dots \dots (10)$$

Berechnen wir nun die wichtige Grösse $s = RT_k : p_k v_k$.

Für T_k ist $33^\circ.18$ abs. gefunden. [Vielleicht ist $33^\circ.17$ besser. (CROMMELIN und SWALLOW, Comm. Leiden 172^a (1924)]. Für RT_k findet man somit $33.18 \times 0.0036618 = \underline{0.12150}$. Für p_k nehmen wir nicht den bekannten Wert 12.80 atm. nach KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN und CATH (Comm. 151^c (1917)), sondern den etwas höheren Wert 13.06 nach CROMMELIN und SWALLOW (l. c.; siehe auch Proceed. l. c., S. 348).¹⁾ Und der Wert von v_k kann berechnet werden aus $v_k = M : D_k$, wo $M = 2.0154$ und $D_k = 0.03102$ (Comm. 151^c (1917) und 154^b (1921)). Man findet dann $\underline{v_k = 2898 \cdot 10^{-6}}$. Es wird also:

$$RT_k : p_k = 9303 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \underline{s = 3.210}.$$

Nehmen wir nun für r den bis jetzt wahrscheinlichsten Wert $r = 2.5$ an, so wird (mit $s = 3.2$) $rs = 8$, und folglich nach (8):

$$w = \frac{39}{40} = \underline{0.975} \quad ; \quad z = \frac{1}{4} = \underline{0.25} \quad ; \quad \frac{w}{z} = \underline{3.9}.$$

Das giebt nach (9) für x :

$$(1 + \frac{3}{5}x)^2 = 3.9 \times \frac{4}{5}x, \quad \text{oder} \quad (5 + 3x)^2 = 78x,$$

also

$$x = 0.585 \quad ; \quad \underline{1 + x = 1.585}.$$

¹⁾ CROMMELIN und SWALLOW sagen (l.c. p. 9): „So far it is certain that our determinations cannot be brought into proper agreement with the vapour pressure curve and the critical temperature and pressure“. (d.h. mit den früheren Werten).

Hieraus geht nach (7) hervor:

$$\underline{b'_k = 0.1476} \quad ; \quad \underline{v_k b''_k = -0.1863},$$

und schliesslich nach (10):

$$1 + y = 1.144 \quad ; \quad \underline{(1 + y)^2 = 1.308}.$$

Jetzt werden wir b_k und a_k berechnen, und daraus $(b_g)_k$ und $(a_g)_k$. Der Wert von b_k folgt sogleich aus $b_k = v_k : r = 2898 \cdot 10^{-6} : 2.5$, was $\underline{10^6 b_k = 1159}$ ergibt. Sodann wird $\underline{10 (b_g)_k = 1159 \times (1 + x) = 1837}$.

Was a_k betrifft, so folgt aus (3) mit $r = 2^{1/2}$, $w = 0.975$:

$$RT_k = \frac{a_k}{b_k} \times \frac{96}{325} = \frac{a_k}{b_k} \times 0.2954,$$

gegen $\frac{8}{27} \frac{a_k}{b_k} = \frac{a_k}{b_k} \times 0.2963$ bei „idealen“ Stoffen. Man sieht hieraus, wie äusserst wenig der Koeffizient von RT_k mit $r = 2.5$, $x = 0.6$, $y = 0.14$ abweicht von demjenigen bei idealen Stoffen, wo $r = 3$, $x = 0$, $y = 0$ ist. Das kommt daher, dass in (3) erstens w nahezu $= 1$ ist, und weiter $\underline{2(r-1)^2 : r^3}$ sehr wenig veränderlich ist mit r . Für $r = 3$ ist dieses $= \frac{8}{27} = 0.296$, und $= \frac{36}{125} = 0.288$ für $r = 2^{1/2}$.

Das nämliche gilt nach (4) für p_k . Der Koeffizient wird $= \frac{1}{9} \left(\frac{4}{3} - 1 \right) = \frac{1}{27}$ für $r = 3$, und $= \frac{4}{25} \left(\frac{16}{13} - 1 \right) = \frac{12}{325} = \frac{1}{27.08}$ für $r = 2.5$.

Für a_k findet man aus dem Obenstehenden, mit $b_k = v_k : r$:

$$a_k = RT_k b_k \times \frac{325}{96} = RT_k v_k \times \frac{65}{48}.$$

Hierin ist $\underline{RT_k v_k = 0.1215 \times 2898 \cdot 10^{-6} = 352.1 \cdot 10^{-6}}$, sodass $\underline{10^6 a_k = 476.8}$ wird. Hieraus ergibt sich dann weiter $\underline{10^6 (a_g)_k = 476.8 \times (1 + y)^2 = 623.8}$.

Wenn man diese Rechnungen mit einem höheren Wert von r , z. B. $r = 3$ wiederholt, so werden erstens die Werte von $b_k = 966 \cdot 10^{-6}$ und $a_k = 418.1 \times 10^{-6}$ unwahrscheinlich klein; aber zweitens findet man jetzt für $1 + x$ den Wert 1.367, und $(1 + y)^2 = 1.344$ ($1 + y = 1.159$), sodass 0.344 fast $= 0.367$ ausfallen würde, was ebenfalls unwahrscheinlich ist. Denn $[(b_g)_k : b_k] - 1$ wird ungefähr zweimal grösser erwartet werden müssen als $[(a_g)_k : a_k] - 1$. Und mit $r = 2.5$ ist wirklich 0.585 fast $= 2 \times 0.308$.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass r jedenfalls in der Nähe von 2.5 liegt, wodurch $rs = 8$ wird, wie bei „idealen“ Stoffen.

III.

Der Wert von $B_k = RT (b_g)_k - (a_g)_k$.

Betrachten wir die Werte von $(b_g)_k$ und $(a_g)_k$ etwas näher im Lichte der Temperaturabhängigkeit. Wir fanden früher (Proceed. I. c., S. 230 und 360):

$$10^6 b_g = 940 + \frac{\beta}{RT} \quad ; \quad 10^6 a_g = (320 + \beta) + \frac{\alpha}{RT}.$$

sodass

$$10^6 B = 940 RT - 320 - \frac{\alpha}{RT}$$

wird ($\alpha = 19.5$), wie aus dem experimentellen Material hervorgeht. Mit $RT_k = 0.1215$ (siehe § II) wird nun für β aus $1837 = 940 + (\beta : 0.1215)$ gefunden $\beta = 109$. Und für α aus $624 = 429 + (\alpha : 0.1215)$ der Wert $\alpha = 23.7$. Beide Werte kommen uns zu hoch vor; jedenfalls der Wert von α .

Auch der Wert von B_k wird zu gross negativ ausfallen. Wir finden nämlich (siehe für $(b_g)_k$ und $(a_g)_k$ § II):

$$B_k = 0.1215 \times 1837 - 624 = 223 - 624 = \underline{\underline{-401}},$$

während experimentell (Proceed., S. 231) -370 gefunden wurde. Und auch mit den aus $r = 3$ hervorgehenden Werten (vgl. oben § II) bekommt man aufs neue -401. Andere Funktionen $b = f(v)$ ergeben ebenfalls $B_k = -400$. Die Abweichung von -370 kommt daher, dass mit den gewählten Funktionen zwar jedesmal die aus den *kritischen* Grössen berechneten Werte von x und y den Verhältnissen im kritischen Punkt entsprechen, aber dass diese Funktionen dennoch das Verhältnis $(b_g)_k : b_k = 1 + x$, und $(a_g)_k : a_k = (1 + y)^2$ unrichtig angeben. Wir kommen darauf im nachfolgenden Paragraphen noch zurück.

Dass die für $10^6 B_k$ berechneten Werte mit *verschiedenen* Wertesystemen von r , x und y immer den *nämlichen* Wert -400 ergeben, geht wiederum — ebenso wie wir das mit RT_k und p_k gesehen haben (§ II) — aus der Struktur der Formel hervor. Mit $(b_g)_k = b_k (1 + x)$ und $(a_g)_k = a_k (1 + y)^2$ wird nämlich:

$$B_k = RT_k b_k (1 + x) - a_k (1 + y)^2,$$

oder mit $b_k = v_k : r$, und a_k nach (3) von § I:

$$\underline{\underline{B_k = RT_k v_k \left[\frac{1 + x}{r} - \frac{r^2}{2(r-1)^2} w (1 + y)^2 \right]}} \quad \quad (11)$$

wo $RT_k v_k = 0.1215 \times 2898 \cdot 10^{-6} = \underline{352.1} \cdot 10^{-6}$ ist. Der Faktor von $RT_k v_k$ scheint somit praktisch konstant zu sein, nämlich $= -401 : 352 = -\underline{1.14}$; etwas ($\pm 8\%$) zu hoch, weil $-$ wie wir oben bemerkt haben $-$ die Werte von $1+x$ und $1+y$ nicht ganz richtig sind.

IV.

Schlussbetrachtungen.

Wenn wir die numerischen Ergebnisse bei der kritischen Temperatur noch einmal zusammenfassen, so haben wir folgendes.

Erstens muss bemerkt werden, dass es unmöglich ist, aus den kritischen Grössen den Wert von r zu berechnen. Wir können nur feststellen, dass bei H_2 ein Wert in der Nähe von 2.5 wahrscheinlich ist, und dass höhere Werte, z. B. $r=3$, unwahrscheinlich sind. Mit $r=2.5$ wird wiederum $rs=8$. Nehmen wir also $r=2.5$ an, so haben wir mit

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

die nachfolgenden Werte für b_k usw. ($x = \varphi_k : v_k$, $y = \frac{1}{2} c_k : v_k$).

$$10^6 b_k = 1159 ; \quad 1 + x = 1.585 ; \quad 10^6 (b_g)_k = 1837 ; \quad 10^6 b_g = 940 + \frac{109}{RT}$$

$$10^6 a_k = 477 ; \quad (1 + y)^2 = 1.308 ; \quad 10^6 (a_g)_k = 624 ; \quad 10^6 a_g = 429 + \frac{23.7}{RT}$$

Weiter ist $\frac{109}{940} = 0.116$, $\frac{23.7}{429} = 0.055$, wo $0.116 = \underline{2.1} \times 0.55$ ist; und $0.585 = 1.9 \times 0.308$.

Für $B_k = RT_k (b_g)_k - (a_g)_k$ wird alsdann $-400 \cdot 10^{-6}$ berechnet, während experimentell ungefähr $-370 \cdot 10^{-6}$ gefunden wird. Es geht daraus hervor, wie wir schon oben (in § III) bemerkt haben, dass die gewählte Funktion $b = f(v)$ bei einer so *niedrigen* Temperatur, wie die *kritische* bei H_2 , nicht den richtigen Wert von $(b_g)_k$ angiebt. Wie eine einfache Berechnung lehrt, würde diese Funktion auch für b_0 einen unmöglichen Wert ergeben. Und das nämliche gilt für a_g und a_0 .

Zur Untersuchung dieses Tatbestandes werden wir später nochmals die *kritische Isotherme* einer näheren Berechnung unterwerfen.

Doch können wir schon jetzt eine Erklärung geben von der Tatsache, dass die benutzten Formeln $b = f(v)$ und $a = f(v)$ wohl bei *höheren* Temperaturen gültig sind (wie das aus unserem vorhergehenden Aufsatz bei 0° und 30° C. (AMAGAT und BRIDGMAN) hervorgeht), aber *nicht* bei *niedrigen* Temperaturen.

Betrachten wir erstens die Grösse b . Bekanntlich ist bei grossen Volu-

men der Grenzwert b_g (bei $v = \infty$) bei H_2 nach der obigen Formel $b_g = 940 \cdot 10^{-6} + \beta/RT$ von der Temperatur abhängig. Das kommt daher, dass b_g bei abnehmender Temperatur in fortwährend stärkerem Masse mit BOLTZMANN-Effekt behaftet ist, und zwar nach der theoretischen Formel (vgl. Zustandsgl. S. 58)

$$\underline{b_g = (b_g)_{T=\infty} \times e^{\gamma/RT} - (b_g)_\infty \left(1 + \frac{\gamma}{RT}\right) \dots \dots (12)}$$

Und da b_0 wohl unabhängig von der Temperatur sein wird, so geht daraus hervor, dass — wo bei *höheren* Temperaturen *nur*, bei *Volum-*abnahme von $v = \infty$ bis $v = b_0$, die Abnahme von $b_g = 4 m$ ($m = \text{wirkliches Volum der Moleküle}$) bis $b_0 = 2 m$ in Anbetracht kommt — bei *niedrigen* Temperaturen (bei H_2 z. B. die *kritische*) *ausser dieser* Abnahme noch die *grössere* Abnahme des BOLTZMANN-Effektes von $e^{\gamma/RT}$ bis 1 im Spiele ist!

Da bei H_2 $(b_g)_{T=\infty} = 4 m = 940 \cdot 10^{-6}$ ist, so wird $10^6 m = 235$ sein. Das Grenzvolum $v_0 = b_0$ ($p = \infty$) wird demnach (bei kubischer Packung) $= 6/\pi \times m = 1.91 m$ sein, sodass $10^6 b_0 = 450$ wird, was mit den Versuchen von BRIDGMAN (Proceed. l. c.) bei sehr hohen Drucken nicht streitig ist.

[Wahrscheinlich tritt bei extrem hohen Drucken noch eine dritte Abnahme hinzu, nämlich eine gewisse Deformation der Moleküle selber, wodurch m etwas kleiner wird].

Nehmen wir nun *bei* T_k bei $v = \infty$ $10^6 b_g = 1680$ an (siehe weiter unten), so ist dieses offenbar mit $1680 - 940 = 740$ „BOLTZMANN“ behaftet, welcher von $v = \infty$ bis $v = b_0$ getilgt werden muss, während der übrig bleibende $940 (= 4 m \cdot 10^6)$ bis zu $450 (= 1.91 m \cdot 10^6)$ bei $p = \infty$ abnehmen wird.

Nun gehorcht diese letztere Abnahme sehr angenähert dem Gesetz $b = \hat{b}_g : (1 + \gamma/v)$, wie die Versuche von AMAGAT und BRIDGMAN bei höheren Temperaturen ausgewiesen haben. Aber es ist bis jetzt nicht bekannt, ob auch die Abnahme der BOLTZMANN'schen Funktion mit v diesem nämlichen Gesetze gehorcht.

Nehmen wir an, dass b_k *ohne* BOLTZMANN-Effekt $= 3,6 m$ ist (wie aus dem b -Wert ($10^6 b = 910$ bei $10^6 v = 2900$) bei 0°C . hervorgeht), also $= 845 \cdot 10^{-6}$, so ergibt sich — da $10^6 b_k$ in Wirklichkeit $= 1160$ ist — dass in diesem 1160 (*bei* $v = v_k$) noch 315 „BOLTZMANN“ steckt. Bei $v = \infty$ war das (siehe oben) $= 740$.

Betrachten wir noch die Isotherme des absoluten Nullpunktes ($T = 0$), wo $10^6 b_g = \infty$ ist, so wird bei $10^6 v'_0 = 10^6 b'_0 = 1020$ ($p = 0$) auf dem Flüssigkeitszweig der Grenzlinie (vgl. die Figur auf S. 359 l. c.) immer noch BOLTZMANN-Effekt vorhanden sein. Nehmen wir an, dass alsdann (ohne „BOLTZMANN“) z. B. $b = 2.8 m = 660 \cdot 10^{-6}$ ist (bei 0°C . ist bei

$10^6 \nu = 1020$, $10^6 b = 700$), so würde in diesem 1020 noch 360 „BOLTZMANN“ stecken.

Was die Grösse a_g betrifft, so ist theoretisch (Zust.gl., S. 57):

$$\underline{a_g = (a_g)_{T=\infty} \times \frac{RT}{\gamma} (e^{\gamma/RT} - 1) - (a_g)_\infty \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma}{RT}\right)} \quad (13)$$

Es ergibt sich somit, dass wo die relative Abnahme von b_g mit T nach (12) durch $\gamma : RT$ gegeben ist, diese Abnahme bei a_g gerade die *Hälfte*, nämlich $1/2 \gamma : RT$ beträgt. Die Formeln

$$10^6 b_g = 940 + \frac{90}{RT} = 940 \left(1 + \frac{0,096}{RT}\right);$$

$$10^6 a_g = 410 + \frac{19,5}{RT} = 410 \left(1 + \frac{0,048}{RT}\right)$$

würden für $0.096 : 0.048$ gerade den Wert 2 ergeben. Aber dann wird $10^6 (b_g)_k = 1681$, $(a_g)_k = 571$, und daher $(b_g)_k : b_k = 1.450$, $(a_g)_k : a_k = 1.197$, sodass $0.45 = 2.25 \times 0.20$ wird, statt $0.585 = 1.9 \times 0.308$, wie oben. Und da jetzt $10^6 B = 940 RT - 320 - 19.5/RT$ wird, was experimentell gefunden ist, so wird auch der Wert von $10^6 B_k$ gehörig $= -366$.

Wir wollen noch hervorheben, dass bei *höheren* Temperaturen, wo das BOLTZMANN-Effekt fast ausgeschaltet ist, sowohl bei AMAGAT wie bei BRIDGMAN (vgl. die Tabellen auf S. 352, 357 und 358 l.c.) bei *geringen* Drucken gefunden wurde:

$$b = b_g \left(1 - 0.44 \frac{b_g}{\nu}\right).$$

Denn aus z.B. $b = \frac{1058 \cdot 10^{-6}}{1 + 463 \cdot 10^{-6} : \nu} = 1058 \cdot 10^{-6} \left(1 - \frac{463 \cdot 10^{-6}}{\nu}\right)$ geht mit $b_g = 1058 \cdot 10^{-6}$ das obige sogleich hervor. Und so auch bei den beiden anderen Formeln.

Theoretisch ist bekanntlich $b = b_g \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b_g}{\nu}\right)$. [vgl. Zust.gl., S. 71; v. D. WAALS berechnete ursprünglich $17/32$ statt $3/8$]. Und da 0.44 etwas grösser ist als 0.375, so ist — wie zu erwarten war — bei 0° und 30° C. das BOLTZMANN-Effekt noch nicht *vollständig* eliminiert.

Tavel sur Clarens (Schweiz), 1931.