Beiträge zur Atomistik Nr. 10.

**Einreihung der Raumerfüllungszahlen in die
Skala der übereinstimmenden Zustände.**

Von RICHARD LORENZ.

Mit 1 Figur im Text.

Aus dem Vergleich des Volums der Ionen, welches sich aus der Ionenbeweglichkeit berechnen läßt, mit dem aus Dichtebestimmungen oder nach der Formel von KOPP ermittelten Volum des „Ionenkörpers“ ergeben sich die Raumerfüllungszahlen. Bezeichnet man, wie früher, ersteres Volum (den Ioneneigenraum) mit Φ und letzteres, mittels der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände auf den absoluten Nullpunkt bezogen mit V_0 , so ist Φ/V_0 die Raumerfüllungszahl. Diese wurde von LORENZ und POSEN für eine große Anzahl von organischen Kationen und Anionen, sowie für einige große komplexe anorganische Salze ermittelt.

Folgende Übersichtstabelle über die Mittelwerte der Raumerfüllungszahlen sei hier nochmals angeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1.
Mittelwerte der Raumerfüllungszahlen.

Bezeichnung	Anzahl der untersuchten Ionen	Φ/V_0 Mittelwert
1. Einwertige organische Kationen	60	0.37
2. Einwertige organische Anionen	37	0.60
3. Zweiwertige organische Kationen	6	0.52
4. Komplexe anorganische Salze	13	0.505
	Mittelwert aus 1, 2, 3:	0.4613
	Mittelwert aus 1, 2, 3, 4:	0.4668

Da sowohl die Einzelwerte, als auch die Mittelwerte der Raumerfüllungszahlen dieser Ionen, wie ebenfalls schon früher gezeigt wurde, mit den Raumerfüllungszahlen, welche aus den Zustandsgleichungen und den geometrischen Vorstellungen über Kugelpackungen durchaus in Übereinstimmung stehen, so erscheint der Versuch berechtigt, sie mit dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände in Verbindung zu bringen.

Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände ist theoretisch mit den Zustandsgleichungen verknüpft, und folgt aus ihnen. (Theorem der übereinstimmenden Zustände.)

Außerdem lassen sich aber empirisch aus dem großen Beobachtungsmaterial über Dampfdrucke, Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten, Ausdehnungskoeffizienten, welches die Chemie im Laufe eines Jahrhunderts an den verschiedensten Stoffen angesammelt hat, eine Reihe auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände bezügliche Regelmäßigkeiten ableiten.¹

¹ Auf viele derartige Regelmäßigkeiten wird in jüngster Zeit besonders von W. HERZ hingewiesen.

Derartige empirische Regelmäßigkeiten sind sehr zahlreich. Insbesondere hat sich ergeben, daß der Siedepunkt (bei Atmosphärendruck) in sehr weitgehender Annäherung ein übereinstimmender Zustand ist. Dies gilt mit etwas weniger ausgesprochener Regelmäßigkeit auch für den Schmelzpunkt.¹

Auf der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände verfügen wir daher gegenwärtig über vier ziemlich genau bekannte „Fixpunkte“, nämlich den kritischen Punkt, den Siedepunkt, den Schmelzpunkt und den absoluten Nullpunkt.² In diesen Zuständen sind die reduzierten Temperaturen aller Stoffe nahezu dieselben und ebenso verhalten sich die reduzierten Volume. In der nachstehenden Tabelle 2 findet man die Mittelwerte dieser Größen auf Grund einer sorgfältigen Durcharbeitung eines sehr großen Zahlenmaterials zusammengestellt. Die reduzierten Temperaturen und Volume sind darin unter a) auf den kritischen Punkt unter b) auf den Siedepunkt und unter c) auf den Schmelzpunkt als Einheit bezogen, was für den praktischen Gebrauch der Tabelle von Vorteil ist. Der Index k bezieht sich auf den kritischen Punkt, s auf den Siedepunkt, e auf den Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt).

Tabelle 2.

Empirische Skala einiger übereinstimmender Zustände.

a) auf den kritischen Punkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_k} = 1$	$\frac{V_k}{V_k} = 1$
Siedepunkt . . .	$\frac{T_s}{T_k} = 0.64$	$\frac{V_s}{V_k} = 0.376$
Schmelzpunkt . . .	$\frac{T_e}{T_k} = 0.44$	$\frac{V_e}{V_k} = 0.321$
Nullpunkt . . .	$\frac{T_0}{T_k} = 0$	$\frac{V_0}{V_k} = 0.267$

b) auf den Siedepunkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_s} = 1.562$	$\frac{V_k}{V_s} = 2.66$
Siedepunkt . . .	$\frac{T_s}{T_s} = 1$	$\frac{V_s}{V_s} = 1$
Schmelzpunkt . . .	$\frac{T_e}{T_s} = 0.68$	$\frac{V_e}{V_s} = 0.855$
Nullpunkt . . .	$\frac{T_0}{T_s} = 0$	$\frac{V_0}{V_s} = 0.709$

c) auf den Schmelzpunkt bezogen.

Kritischer Zustand	$\frac{T_k}{T_e} = 2.273$	$\frac{V_k}{V_e} = 3.120$
Siedepunkt . . .	$\frac{T_s}{T_e} = 1.471$	$\frac{V_s}{V_e} = 1.17$
Schmelzpunkt . . .	$\frac{T_e}{T_e} = 1$	$\frac{V_e}{V_e} = 1$
Nullpunkt . . .	$\frac{T_0}{T_e} = 0$	$\frac{V_0}{V_e} = 0.826$

¹ Vgl. RICH. LORENZ, Beiträge zur Atomistik Nr. 5. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 94 (1916), 240.

² W. HERZ hat kürzlich den Siedepunkt im Hochvakuum noch dazugefügt.

Die Methode, welche dieser empirischen Erforschung der übereinstimmenden Zustände zu Grunde liegt, unterscheidet sich sehr wesentlich von derjenigen, welche man bei der theoretischen Prüfung¹ des Theorems anwendet. Beispielsweise bestand die bekannte und umfassende Prüfung von YOUNG darin, daß der Vergleich der verschiedenen Stoffe stets gegenüber einer und derselben „Normalsubstanz“ (Fluorbenzol) erfolgte. Bei der empirischen Festlegung von „Fixpunkten“ für die übereinstimmenden Zustände wird hingegen jeder Stoff zunächst für sich allein untersucht und erst dann wird durch Vergleich festgestellt, ob die reduzierten Temperaturen und Volume bei den verschiedenen Stoffen Übereinstimmung zeigen oder nicht. Ohne Zweifel ist die erstgenannte Methode die theoretisch richtigere, aber die letztgenannte empirische Erforschung bietet den Vorteil, daß ein viel größeres Beobachtungsmaterial in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden kann und daß es auf solche Weise möglich wird, Mittelwerte für die reduzierten Zustände zu gewinnen, durch welche man in sehr hohem Grade von den individuellen Abweichungen der Stoffe unabhängig wird, die dieselben infolge des Einflusses der chemischen Konstitution deutlich und zweifellos zeigen. Hierdurch erledigt sich der Einwand, ob es überhaupt gestattet ist Mittelwerte zu bilden. Auf diesen Umstand ist bereits früher hingewiesen worden und es wurden diejenigen Stoffe, die in ihrem tatsächlichen Verhalten diesen Mittelwerten sehr nahe kommen, von mir als „**ideale physikochemische Stoffe**“ bezeichnet. Um das hier dargelegte an einem Beispiel zu erläutern, soll nur die bekannte Tatsache in Erinnerung gebracht werden, wie außerordentlich groß die Zahl der Stoffe ist, an denen der Schmelzpunkt und der Siedepunkt und einige Dichten bestimmt sind, während deren Dampfdruckkurven unbekannt sind. Es gibt daher wohl wenige Verhältniszahlen im Bereich der Physik und Chemie, die in so großer Anzahl ermittelt werden können, wie das Verhältnis von Schmelz- und Siedetemperatur und -volum. Gleichzeitig zeigt sich beim Volum, daß es wohl nur wenige Gebiete gibt, in denen eine so vorzügliche Übereinstimmung vorhanden ist, wie hier. Das Verhältnis von V_s/V_e schwankt beispielsweise bei 41 ganz nach Belieben ausgewählten Stoffen, sowohl organischen, wie anorganischen nur von 1.269 bis 1.105, wobei nur ein einziger Stoff mit 1.485 herausfällt, während die allermeisten noch in viel engeren Grenzen liegen. Der genaue Mittelwert ergibt sich zu

$$\frac{V_s}{V_e} = 1.1748.$$

Ferner hat sich bei dieser empirischen Forschungsweise, worauf ich aufmerksam gemacht habe, gezeigt, daß das Verhältnis der Schmelztemperatur zur Siedetemperatur der Stoffe (im Mittel) nahezu dasselbe ist, wie das Verhältnis der Siedetemperatur zur kritischen. Beide Verhältnisse sind nahezu $2/3$.

Die in Tabelle 2 angegebenen „Fixpunkte“ der empirischen Skala der übereinstimmenden Zustände sollen nun in ein Koordinatensystem eingetragen werden. Hierbei ist es zweckmäßig, den Siedepunkt als Einheit zu wählen, das Intervall zwischen diesem und dem kritischen Punkt

¹ Bezüglich der Prüfungen, welche das Theorem erfahren hat, sei auf die ausgezeichnete Darstellung in NERNST. Theoret. Chemie, 7. Aufl. (1913), S. 222 u. flgde. verwiesen. Vgl. auch ferner: K. JELLINCK, Lehrbuch der physikalischen Chemie Bd. II (Stuttgart 1915), S. 72 u. flgde.

kann fortgelassen werden bei Betrachtungen, die sich auf feste und flüssige Stoffe, welche unter dem Drucke von 1 Atm. stehen, beziehen. Es werden also die in Tabelle 2 unter b) angegebenen Werte mit folgenden Bezeichnungen versehen und in ein Koordinatensystem eingetragen:

$$\begin{array}{ll} \frac{T_2}{T_s} = 1 = x_2 & \frac{V_2}{V_s} = 1 = y_2 \\ \frac{T_1}{T_s} = 0.681 = x_1 & \frac{V_1}{V_s} = 0.855 = y_1 \\ \frac{T_0}{T_s} = 0 = x_0 & \frac{V_0}{V_s} = 0.709 = y_0 \\ \frac{T}{T_s} = x & \frac{V}{V_s} = y \end{array}$$

Diese Werte sind in Fig. 1 eingetragen. Um die Funktion

$$y = f(x)$$

für den festen und flüssigen Zustand zu erhalten, wird man in erster Annäherung die Punkte $y_0 x_0, y_1 x_1, y_2 x_2$ durch gerade Linien verbinden dürfen. Das bedeutet, daß wir in der Formel des Ausdehnungskoeffizienten die höheren (quadratischen usw.) Glieder vernachlässigen, was bei festen und flüssigen Stoffen in erster Annäherung erlaubt ist.

Man erhält dann folgende Gleichungen der übereinstimmenden Zustände:

1. für den festen Zustand

$$y - y_0 = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} (x - x_0)$$

in Zahlen ausgewertet

$$y = 0.214 x + 0.709 \quad (1)$$

oder nach Einsetzung der Bedeutungen

$$\frac{V}{V_s} = 0.214 \frac{T}{T_s} + 0.709 \quad (2)$$

2. für den flüssigen Zustand

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

in Zahlen ausgewertet

$$y = 0.453 x + 0.546 \quad (3)$$

oder nach Einsetzung der Bedeutungen

$$\frac{V}{V_s} = 0.453 \frac{T}{T_s} + 0.546 \quad (4)$$

Fig. 1.

So einfach diese Beziehungen sind, so erlauben sie wegen der ungeheuren Größe des empirischen Zahlenmaterials, das sie umfassen, manchen auch theoretisch wertvollen Beitrag zum Theorem der übereinstimmenden Zustände, wenn man sie nach entsprechenden Gesichtspunkten

umformt und weiter behandelt. Hierauf soll an anderer Stelle näher eingegangen werden. An dieser Stelle soll nur hervorgehoben werden, daß sie es uns ermöglichen, die Raumerfüllung der Stoffe in die empirische Skala der übereinstimmenden Zustände einzuführen.

Daß die übereinstimmenden Zustände überhaupt mit der Raumerfüllung der Stoffe verknüpft sind, geht ja aus dem Theorem hervor. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände läßt sich ja bekanntlich aus den Zustandsgleichungen ableiten und in diesen ist ja mit Recht durchwegs der von Molekeln eingenommene Raum, also die Raumerfüllung, eingeführt. Aber wie schon früher wiederholt betont, gibt uns die Theorie keine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Raumerfüllung der Stoffe. In der Ionenbeweglichkeit haben wir nun einen Weg gefunden, die Raumerfüllung der Stoffe zu bestimmen, und sie hat sich als innerhalb der Grenzen aller theoretischen Betrachtungen liegend erwiesen. Wir kommen also in die Lage, einen Mittelwert der Raumerfüllung, der eine außerordentlich große Zahl von Einzelbestimmungen umfaßt, empirisch der Theorie entgegenzustellen und in die empirischen Gesetze (in die empirische Skala) der übereinstimmenden Zustände einzureihen. Dies läßt sich in folgender Weise ausführen. Man formt die Gleichungen (12) und (14) nach dem Schema

$$\frac{V}{V_s} = ax + b$$

um in

$$V = V_s (ax + b).$$

Nunmehr bilden wir die Raumerfüllungszahl

$$\frac{\Phi}{V} = \frac{\Phi}{V_s(ax + b)} \quad (5)$$

Der Ausdruck Φ/V_s ist aus der Ionenbeweglichkeit bestimmbar. Als Mittelwert aus allen gemittelten Ionen war gefunden worden

$$\frac{\Phi}{V_s} = 0.4668.$$

Dies ergibt multipliziert mit dem Verhältnis

$$\frac{V_0}{V_s} = 0.709$$

die auf den Siedepunkt reduzierte Raumerfüllungszahl:

$$\frac{\Phi}{V_s} = 0.331.$$

Dies in Gleichung (5) eingeführt ergibt unter Berücksichtigung der übrigen Zahlenverhältnisse folgende Gleichungen für die Raumerfüllungszahlen:

Für den festen Zustand

$$\frac{\Phi}{V} = \frac{0.331}{0.214 \frac{T}{T_s} + 0.709} \quad (6)$$

für den flüssigen Zustand

$$\frac{\Phi}{V} = \frac{0.331}{0.454 \frac{T}{T_s} + 0.546} \quad (7)$$

Wir erhalten also in der Gestalt von

$$\frac{\Phi}{V} = f\left(\frac{T}{T_s}\right)$$

die (mittlere) Raumerfüllung der Stoffe als Funktion der Temperatur.

Die nach diesen Gleichungen berechneten Werte sind in Fig. 1 mit Kreuzchen eingezeichnet. Wie die Figur zeigt, läßt sich die Raumerfüllungsfunktion des festen und flüssigen Zustandes einheitlich auffassen und in erster Annäherung als eine gerade Linie darstellen.¹

Die Gleichung² dieser Geraden läßt sich leicht ermitteln zu

$$\frac{\Phi}{V} = 0.470 - 0.139 \frac{T}{T_s} \quad (8)$$

Diese Gerade ist in Fig. 1 Linie II eingezeichnet. Die nachfolgende Tabelle 3 enthält einen zahlenmäßigen Vergleich der mit Kreuzchen versehenen Punkte mit den nach dieser Gleichung (8) berechneten Werten.

Tabelle 3.
Vergleich der Formeln für Raumerfüllungszahlen.

$x = \frac{T}{T_s}$	$\frac{\Phi}{V}$	$\frac{\Phi}{V}$
	aus Gleichung (6) u. (7)	aus Gleichung (8)
0.0	0.467	0.470
0.1	0.453	0.456
0.2	0.440	0.442
0.3	0.428	0.428
0.4	0.416	0.414
0.5	0.405	0.401
0.6	0.395	0.387
*0.68	0.387	0.375
0.7	0.383	0.373
0.8	0.364	0.359
0.9	0.346	0.345
1.0	0.331	0.331

Mit Hilfe der hier gegebenen empirischen Formel, die auf der Ionenbeweglichkeit beruht, ist man also in der Lage, die Raumerfüllung irgendeines Stoffes im festen oder flüssigen Zustand (im Mittel) zu berechnen. Wir sind also auf diesem empirischen Wege **zu einer Zustandsgleichung** gelangt, in der uns der von den Molekeln eingenommene Raum als ein Mittelwert jederzeit leicht zugänglich ist. Es wird Sache theoretischer Untersuchungen sein nachzusehen, welchen Einfluß diese Beziehung auf die Theorie der Zustandsgleichungen hat. Auf diesen Gegenstand soll hier noch nicht eingegangen werden.

¹ Streng mathematisch ist es natürlich eine Unmöglichkeit hierbei eine lineare Funktion zu erhalten, da bei der Ableitung von einer linearen Funktion ausgegangen war, doch liegen praktisch derartige Fälle im Bereiche der Möglichkeit.

² Aus dieser Gleichung läßt sich rückwärts eine Funktion $y = f(x)$ ableiten, die den festen und den flüssigen Zustand stetig und gemeinsam umfaßt. Sie lautet

$$y = \frac{0.331}{0.470 - 0.139 x} \quad \text{oder} \quad y = \frac{\Phi}{V_s(B - Ax)}$$

worin B und A zwei Konstanten sind, deren Bedeutung leicht zu erkennen ist. Es ist

$$B = \frac{\Phi}{V_s} \quad \text{und} \quad A = \frac{\Phi}{V_s} - \frac{\Phi}{V_0}$$

Eine Prüfung dieser Gleichung ergab einen recht befriedigenden Anschluß an die Zahlen, welche sich aus den linearen Gleichungen (6) und (7) berechnen.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1918.