Über die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für den festen Zustand.

Von

CARL BENEDICKS.

Mit 1 Figur im Text.

Mit Recht bezeichnet J. TRAUBE¹ die bekannte VAN DER WAALSSche Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \quad (1)$$

die für den gasförmigen und für den flüssigen Zustand gilt, als eine der Grofstaten der physikalischen Chemie. Von hervorragender Bedeutung wäre auch zweifellos der Beweis seiner Gültigkeit für den festen Zustand.

Diesen Beweis geliefert zu haben beansprucht J. TRAUBE,² welcher Forscher bekanntlich diesem Gebiet eine rege Aufmerksamkeit gewidmet hat.

Unter Vernachlässigung des äußeren Druckes p schreibt er die obige Gleichung:

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = R T, \quad (2)$$

wo v = Atomvolumen (Atomgewicht : Dichte) des festen oder flüssigen Elementes;

T = die absolute Temperatur;

a/v^2 = der innere Druck, und

b = das atomare „Eigenvolumen“; $v - b$ wird als „Kovolumen“ bezeichnet.

¹ *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 200.

² *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 413. — BOLTZMANN-Festschrift (1904), S. 430. — TRAUBE, *Grundriss d. phys. Chemie* (1904), S. 208; *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 207.

Für zwei Temperaturen setzte TRAUBE in (2) die entsprechenden Werte von v ein und berechnete dadurch die als Konstanten aufgefaßten Größen a und b . Der eine dieser v -Werte war das Atomvolumen bei der Temperatur t_1 , meist 0° ; der zweite wurde alsdann mit Hilfe der kub. Ausdehnungskoeffizienten 3β , gültig für die mittlere Temperatur t_2 , für eine zweite Temperatur berechnet.

Es stellte sich nun heraus, daß der Ausdruck:

$$\frac{v}{v-b} \cdot 3\beta,$$

d. h. der kubische Ausdehnungskoeffizient 3β mit $v/v-b$ multipliziert und dadurch auf das Kovolumen $v-b$ bezogen, sehr annähernd gleich

$$\frac{1}{T}$$

ist.

In diesem Befund, daß der „Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens“ demjenigen der Gase gleich ist, sieht TRAUBE, wie er wiederholentlich hervorhebt, den Beweis dafür, daß die Gasgesetze in der Form der VAN DER WAALSSchen Gleichung auf den festen Zustand und damit auf alle drei Aggregatzustände Anwendung finden.

Gegen diese Schlufsweise muß ich, in Anbetracht des Gewichts der vorliegenden Anwendung der VAN DER WAALSSchen Gleichung, entschieden opponieren.

Gleichung (2) gibt:

$$\log a - 2 \log v + \log (v-b) = \log R + \log T.$$

Da a und b als Konstanten angenommen werden, bekommt man durch Differenzieren:

$$-2 \frac{dv}{v} + \frac{dv}{v-b} = \frac{dT}{T},$$

oder

$$\frac{1}{v-b} \frac{dv}{dT} - \frac{2}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{1}{T}.$$

Indem wir beachten, daß

$$\frac{dv}{dT} = v \cdot 3\beta$$

ist, erhalten wir schliesslich:

$$\frac{v}{v-b} 3\beta = \frac{1}{T} + 6\beta. \quad (3)$$

Da 6β im Vergleich mit $1/T$ klein ist, so ist es eine mathematische Notwendigkeit, dass, wie TRAUBE gefunden hat, der auf das Kovolumen bezogene Ausdehnungskoeffizient $v \cdot 3\beta/v - b$ annähernd gleich $1/T$ ist, wenn man die Werte $v - b$ aus der Gleichung (2) berechnet. Über deren wahre Gültigkeit sagt dieses Verhältnis absolut nichts aus.

Dass die Gleichung (3) tatsächlich erfüllt wird, geht aus folgender Tabelle hervor, wo neben den diesbezüglichen Angaben TRAUBES die zugehörigen Werte von $1/T + 6\beta$ angegeben sind.

(S. Tabelle, S. 458.)

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass in den meisten Fällen die Übereinstimmung zwischen TRAUBES Zahlen und $1/T + 6\beta$ eine genügende ist; zu beachten ist allerdings, dass die von diesem Forscher angewendete Berechnungsweise, wenn nicht mehr als fünfstellige Logarithmen benutzt werden, zu ungenauen Werten von $v \cdot 3\beta/v - b$ führt.

In mehreren Fällen aber ist keine Übereinstimmung mit den Werten $1/T + 3\beta$ vorhanden; für diese Fälle ergibt sich, dass TRAUBE, ohne den Grund anzugeben, die Rechnung für die höheren Temperaturen t_2 ausgeführt hat, wie aus der letzten Kolumne der Tabelle zu ersehen ist. Es ist ja übrigens ganz selbstverständlich, dass die Gleichung (3) erfüllt sein muss, wenn nur richtig gerechnet wurde.

Zu bemerken ist noch, dass die Werte für Chlor und Brom, wie TRAUBE¹ hervorgehoben, viel grösser sind als die anderen — wie man sie nach TRAUBE sonst nur bei Verbindungen trifft. Der Grund ist (gemäß Gleichung [3]) der hohe Wert des Ausdehnungskoeffizienten, wozu noch für Chlor hinzukommt, dass die Temperatur T sehr niedrig ist. Man muss also unbedingt Herrn TRAUBE¹ bestimmen, wenn er meint, es wäre zu kühn, auf Grund der hohen Werte für die Halogene an ihrer elementaren Natur zu zweifeln.

Der Befund, dass $v \cdot 3\beta/v - b$ sehr nahe $= 1/T$ und (exakte Rechnung vorausgesetzt) genau $= 1/T + 6\beta$, ist eine durchaus not-

¹ Z. anorg. Chem. 34 (1903), 418.

Elemente	$t_1 = T - 273$	v	3β	$t_2 = T_2 - 273$	$\frac{1}{T} + 6\beta$	$\frac{v}{v-b} \cdot 3\beta$ nach TRAUBE	$\frac{1}{T_2} + 6\beta$
Kalium fest . . .	15	45.0	0.0 ₃ 249	0	0.00397	0.0040	—
„ flüssig . . .	90	47.1	0.0 ₃ 299	90	0.00336	0.0034	—
Natrium fest . . .	0	23.58	0.0 ₃ 216	0	0.00409	0.0042	—
„ flüssig . . .	100	24.8	0.0 ₃ 278	100	0.00324	0.0033	—
Blei fest . . .	20	18.20	0.0 ₄ 882	40	0.00359	0.0036	—
„ flüssig . . .	325	19.95	—	—	—	—	—
Thallium . . .	0	17.22	0.0 ₄ 924	40	0.00384	0.0039	—
Magnesium . . .	0	14.00	0.0 ₄ 819	40	0.00382	0.0037	—
Kadmium . . .	0	13.02	0.0 ₄ 930	0	0.00385	0.0039	—
Zinn . . .	40	16.23	0.0 ₄ 675	50	0.00333	0.0033	—
Aluminium . . .	0	10.50	0.0 ₄ 696	40	0.00380	0.0038	—
Quecksilber flüssig	0	14.66	0.0 ₃ 181	0	0.00402	0.0041	—
Kupfer . . .	0	7.13	0.0 ₄ 504	40	0.00376	0.0037	—
Silber . . .	0	10.25	0.0 ₄ 576	40	0.00378	0.0033	0.00332
Gold . . .	20	10.21	0.0 ₄ 435	40	0.00350	0.0035	—
Platin . . .	20	9.06	0.0 ₄ 27	40	0.00346	0.0035	—
Palladium . . .	0	9.30	0.0 ₄ 354	40	0.00373	0.0033	0.00327
Osmium . . .	0	8.51	0.0 ₄ 197	40	0.00370	0.0036	—
Eisen . . .	0	7.12	0.0 ₄ 366	40	0.00373	0.0037	—
Nickel . . .	0	6.60	0.0 ₄ 384	40	0.00374	0.0032	0.00328
Wismut . . .	0	21.27	0.0 ₄ 396	40	0.00374	0.0037	—
Antimon . . .	0	17.88	0.0 ₄ 345	40	0.00373	0.0033	0.00327
Arsen . . .	0	13.09	0.0 ₄ 174	40	0.00369	0.0033	0.00323
Tellur kr. . . .	0	19.84	0.0 ₃ 1032	0	0.00387	0.0039	—
Selen kr. . . .	0	16.83	0.0 ₃ 148	0	0.00396	0.0039	—
Schwefel . . .	0	15.50	0.0 ₃ 137	0	0.00393	0.0039	—
Phosphor fest . .	0	16.89	0.0 ₃ 375	0	0.00441	0.0046	—
„ flüssig . . .	44	17.66	0.0 ₃ 54	40	0.00423	0.0044	—
Silicium . . .	0	12.91	0.0 ₄ 231	40	0.00371	0.0033	0.00325
Graphit . . .	0	5.22	0.0 ₄ 237	40	0.00371	0.0034	0.00325
Diamant . . .	0	3.41	0.0 ₅ 375	40	0.00367	0.0031	0.00321
Chlor flüssig . .	-80	21.35	0.0 ₂ 141	-80	0.00800	(0.0086)	0.00860 ¹
Brom flüssig . .	0	25.38	0.0 ₂ 1219	0-59	0.00610	0.0066	0.00656 ²

wendige Konsequenz der benutzten Gleichung (2) und beweist für ihre wahre Gültigkeit absolut nichts, solange nicht die Werte $v - b$ auf anderem Wege als eben aus (2) abgeleitet sind.

Eine auf anderem Wege erbrachte Stütze glaubt zwar TRAUBE³

¹ $T_2 = 273-100^\circ$.

² $T_2 = 273-30^\circ$.

³ *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 420.

auf folgende Weise gefunden zu haben. Unter Voraussetzung, daß ein festes Metall, wie Eisen, von einem zweiten Element, wie Kohlenstoff, gerade so viel zu lösen vermag als in dem Kovolumen $v - b$ des Metalls Platz findet, berechnet er einen Wert für die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen, der sehr nahe zusammenfällt mit demjenigen, den ich aus gewissen anderen Voraussetzungen gefolgert habe.¹

Zu bemerken ist dabei, daß, wenn dies mehr als Zufall wäre, man ja sehr einfach die Löslichkeit auch anderer Elemente müßte berechnen können. Man würde also z. B. für Silicium etwa dieselbe Löslichkeit erhalten wie für Kohlenstoff (Dichte sehr annähernd gleich für Silicium und Graphit), während tatsächlich die Löslichkeit des Siliciums eine mindestens 20 mal größere ist.

Ein anderer Grund — der tatsächlich sehr bemerkenswert erscheint — für die Anwendbarkeit der Gleichung (2) ist nach TRAUBE² darin zu sehen, daß die nach dieser Gleichung berechneten inneren Drucke a/v^2 der festen Elemente parallel gehen den Härten (und anderen Festigkeitseigenschaften) der Elemente. Um dies möglichst deutlich zu zeigen, habe ich in folgender Figur die von TRAUBE berechneten inneren Drucke a/v^2 graphisch wiedergegeben und darüber die Härtekurve nach J. R. RYDBERG³ reproduziert, dessen Angaben auch von TRAUBE benutzt wurden.

Nebst den von TRAUBE angegebenen Werten a/v^2 habe ich in der Fig. noch die folgenden sechs eingetragen, die der Berechnung zugänglich sind (LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen).

Elemente	Atom- gewichte	Dichte	t_1	3β	$\frac{a}{v^2}$ Atm.
Indium . .	113.7	7.421	20	0.0 ₈ 2510	45.900
Iridium . .	193.2	22.42	20	0.0 ₄ 2100	460.500
Kobalt . . .	59	8.6	0	0.0 ₄ 3708	330.000
Rhodium . .	103	12.1	0	0.0 ₄ 2550	384.000
Ruthenium .	101.7	12.26	0	0.0 ₄ 2889	348.100
Zink . . .	65.4	7.15	0	0.0 ₄ 8754	107.500

Die von TRAUBE entdeckte Parallelität von a/v^2 und Härte (nach MOHS' SKALE) ist ja sehr auffällig.

¹ BENEDICKS, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 545.

² *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 419.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 353.

Früher wurde von mir¹ hervorgehoben, daß im groſsen und ganzen die Härten parallel gehen mit den umgekehrten Werten der Atomvolumina. Es ist nicht zu leugnen, daß die Werte a/v^2 eine unvergleichlich bessere Parallelität mit den Härten aufweisen.

Hierzu kommt noch, daß TRAUBE eine sehr ausgesprochene Proportionalität gefunden hat zwischen seinen inneren Druckwerten a/v^2 und denjenigen, die von TH. W. RICHARDS² auf anderem Wege berechnet wurden. RICHARDS ist der Ansicht — ich zitiere die

¹ BENEDICKS, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 529.

² *Proc. Am. Acad. Arts and Sc.* **37** (1901), No. 1; *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 176.

Worte TRAUBES — daß die einem Elemente zugeführte Wärme Cdt gleich ist der Arbeit, welche mit der Überwindung des inneren Druckes K verbunden ist, d. h. $= Kdv$; danach wäre der innere Druck $K = Cdt/dv$, d. h. gleich dem Quotienten aus spezifischer Wärme und Ausdehnungskoeffizienten. Der Quotient $K/\frac{a}{v^2}$ wurde von TRAUBE als zwischen 2.9 und 3.1 liegend gefunden.

Jetzt bleibt die Frage zu beantworten: beweisen diese beiden Tatsachen, wie TRAUBE meint, die Anwendbarkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung?

Die Gleichung (3) ergibt:

$$v - b = \frac{v \cdot 3\beta}{\frac{1}{T} + 6\beta}.$$

Wird dieser Wert $v - b$ in (2) eingesetzt, so bekommt man:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{R}{v} \left[\frac{1}{3\beta} + 2T \right]. \quad (4a)$$

In der Tat erhält man a/v^2 viel einfacher nach dieser Gleichung, als auf dem von TRAUBE benutzten Rechnungswege.

Nach der RICHARDSchen Betrachtung wird der innere Druck:

$$K = \frac{C}{v \cdot 3\beta}, \quad (5)$$

wo nach dem DULONG-PETITSchen Gesetz die Atomwärme im allgemeinen eine Konstante

$$C = 6.3$$

ist.

Es ist zu beachten, daß in (4a) $2T$ klein ist im Vergleich mit $1/3\beta$; bei $T = 273$ und einem durchschnittlichen Wert $3\beta = 0.0_{310}$ beträgt $2T$ nur etwa 5 % von $1/3\beta$; mit genügender Genauigkeit kann also im Anschluß an VAN DER WAALS Gleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{R}{v \cdot 3\beta} \quad (4b)$$

gesetzt werden. Die Differenz zwischen den Werten a/v^2 , die nach dieser Gleichung, und denjenigen, die nach (4a) berechnet werden, ist so klein, daß sie bei der graphischen Darstellung kaum zum Vorschein kommt; die Härtekurve (oder die sehr ähnliche Schmelz-

punktkurve) gestattet also nicht zu entscheiden, welche von den Gleichungen (4a) oder (4b) die richtigere ist.

Aus einem Vergleich von (4b) und (5) geht deutlich hervor, daß der Quotient $K/a/v^2$ (da $R = 1.99$) gleich $6.3/1.99 = 3.17$ sein muß; bei Benutzung von (4a) muß der Quotient im allgemeinen etwa 5 % niedriger auffallen, wie das auch TRAUBE gefunden hat.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die RICHARDSSche Betrachtungsweise zutreffend ist; nimmt man ihre Richtigkeit (bis auf einen konstanten Koeffizienten) vorläufig an, so besagt sie in dieser Beziehung nur, daß jede für den festen Zustand akzeptierte Zustandsgleichung einen inneren Druck K ergeben muß, der der Gleichung (5) genügt. Diese aus der RICHARDSSchen Theorie gefolgerte Bedingung wird ja, wie wir gesehen haben, von der VAN DER WAALSSchen Gleichung approximativ erfüllt. Dieselbe ist aber bei weitem nicht die einzige Gleichung, die dieser Forderung genügt.

Würde man z. B. eine Gleichung

$$Pv = R(T + N)$$

versuchsweise annehmen, wo P der innere Druck und N eine beliebige Konstante ist, so wird man durch Differenzieren, nach einer einfachen Umformung, den Ausdruck

$$P = \frac{1}{3\beta} \left(\frac{R}{v} - \frac{dP}{dT} \right)$$

bekommen. Wird auch hier angenommen, daß der Einfluß der Temperatur auf P zu vernachlässigen ist, so erhält man auch in diesem Falle

$$P = \frac{R}{3\beta \cdot v}.$$

Dadurch ist indessen die Richtigkeit dieser hypothetischen Zustandsgleichung durchaus nicht erwiesen.

Die Bedeutung der übereinstimmenden Ergebnisse der Theorien TRAUBES und RICHARDS (Ähnlichkeit der Gleichungen (4b) und (5)) dürfte also darauf zu reduzieren sein, daß die VAN DER WAALSSche Gleichung eine nach RICHARDS Betrachtungsweise nötige Forderung approximativ erfüllt; andere einfache Gleichungen können indessen aufgestellt werden, die diese Bedingung erfüllen. Dazu kommt noch, daß TRAUBE¹ (wegen des Wertes 3.1 für den Quotienten $K/a/v^2$) die

¹ *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 208 (Fußnote).

Richtigkeit der RICHARDSSchen Annahme bestreitet: nur ein gewisser Teil von Cdt soll nach ihm der Volumzunahme entsprechen; dabei macht aber TRAUBE gar keinen Versuch darzulegen, daß immer ein konstanter Bruchteil ($1/3$) für die Volumarbeit verwandt werden müsse, dies ist eine bloße Annahme seinerseits.

Es geht also aus dem Angeführten hervor, daß wir auch in den zuletzt besprochenen Beziehungen keinen Beweis für die Zulässigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung erblicken können.

Aus obigen Auseinandersetzungen, die in keiner Weise erschöpfend zu sein beanspruchen, scheint sich mir doch als recht bemerkenswert zu ergeben, daß die einfache Gleichung:

$$K = \frac{R}{v.3\beta}$$

von besonderem Interesse ist.

Daß diesem inneren Druck K eine reelle Bedeutung zukommt, dürfte aus der obigen Fig. hervorgehen.

Im übrigen führt TRAUBE noch einige andere Gründe an, wie z. B. die mögliche Vorausberechnung der Verdampfungswärmen, die zu gunsten der VAN DER WAALSSchen Gleichung sprechen sollen. Darauf möchte ich nicht eingehen, um so weniger, als das diesbezügliche Zahlenmaterial ein sehr beschränktes ist. Bestreiten möchte ich allerdings auf keine Weise, daß nicht Verhältnisse vorhanden sind, die auf die Zulässigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung hindeuten scheinen.

Nur sei im Interesse einer streng rationellen Bearbeitung dieses wichtigen Gebietes ausdrücklich hervorgehoben, daß, wenn die Gleichung VAN DER WAALS für den festen Zustand anwendbar ist, dafür noch der strikte Beweis erbracht werden muß. Durch den Hauptbeweis TRAUBES (Ausdehnungskoeffizient des „Kovolumen“ gleich $1/T$) ist dies ebensowenig bewiesen worden, als es möglich ist, den Charakter einer unbekannten Kurve nur dadurch feststellen zu wollen, daß die Kurve durch zwei bestimmte Punkte geht.

Upsala, Universitätslaboratorium, September—Oktober 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1905.