

5. Bemerkungen
zu der Arbeit von Hrn. Rudolf:
Die Edelgase und die Zustandsgleichung;
von Hans Happel.

Vor kurzem hat Hr. Rudolf¹⁾ in diesen Annalen eine Abhandlung publiziert, in der er unter anderem Resultate einer meiner Arbeiten angreift. Im folgenden gedenke ich zu zeigen, daß die Einwände von Hrn. Rudolf unberechtigt sind und daß sich meine Ergebnisse voll und ganz aufrecht erhalten lassen.

Ich hatte früher für Argon, Krypton und Xenon mittels der Bedingungen für den kritischen Punkt die Konstanten a und b der verbesserten van der Waalsschen Gleichung

$$(1) \quad p = \frac{RT}{v} \left\{ 1 + \frac{v}{b} + \frac{5}{8} \left(\frac{b}{v} \right)^2 + 0,2869 \left(\frac{b}{v} \right)^3 \right\} - \frac{a}{v^2}$$

berechnet und dann diese Formel mit den Beobachtungen verglichen. Es ergab sich aus der befriedigenden Übereinstimmung, daß die van der Waalsschen Anschauungen bei den oben genannten einatomigen Stoffen wenigstens genähert zutreffend sind.

Unter anderem hatte ich für Argon das spezifische Volumen v_g der sich in Koexistenz mit ihrem Dampf befindlichen flüssigen Phase auf Grund der Gleichung

$$r = RT + \frac{a}{v^2}$$

berechnet, wobei ich die Verdampfungswärme r aus der bekannten Beziehung

$$r = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

ermittelte, indem ich den Wert von dp/dT den Beobachtungen von Ramsay und Travers²⁾ entnahm. Der so be-

1) G. Rudolf, Ann. d. Phys. **29**, p. 751. 1909.

2) W. Ramsay u. M. W. Travers, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, p. 641. 1901.

rechnete Wert für v_2 stimmte mit dem experimentellen gut überein. Ich erhielt bei Argon, indem ich die Beobachtungsdaten aufzeichnete und dann die Tangente zog:

$$\frac{dp}{dT} = 64,3 \frac{\text{mm Hg}}{\text{Temp.}} \text{ bei } T = 85^\circ.$$

Hierzu bemerkt Hr. Rudorf: „Durch Aufzeichnen der von Ramsay und Travers mitgeteilten Dampfdrucke in eine Kurve ergibt sich für dp/dT bei 85° ein bedeutend höherer Wert, ca. $72''$.

Man kann sich jedoch sehr leicht in der folgenden Weise von der Unrichtigkeit des Rudorfschen Wertes überzeugen. Bildet man nach der von Ramsay und Travers in ihrer Arbeit auf p. 671 gegebenen Tabelle für das Intervall von $78,94^\circ$ bis $81,31^\circ$, dann für $81,31^\circ$ bis $83,32^\circ$ usw. für jedes folgende Intervall, in dem p jedesmal um 100 mm zunimmt, die Differenzenquotienten $\Delta p/\Delta T$, so erhält man hierfür:

$$42,3; 49,7; 63,7; 67,2; 72,0.$$

Der Wert 72,0 bezieht sich auf das Intervall von $86,38^\circ$ bis $87,77^\circ$. An einer in diesem Intervall gelegenen Stelle hat also der Differentialquotient dp/dT ebenfalls den Wert 72,0; folglich ist dp/dT bei 85° also außerhalb des eben betrachteten Intervalles kleiner als 72,0, wie sich aus der Gestalt der Dampfdruckkurve sofort ergibt, und zwar wird dp/dT bei 85° nicht unbedeutend kleiner als 72,0 sein; denn die Differenzenquotienten zeigen keine geringen Unterschiede und das Analoge muß dann auch von den Differentialquotienten gelten. *Da nun nach Hrn. Rudorf dp/dT bei 85° gleich 72 ist, so folgt, daß dieser Wert unrichtig ist, und zwar ist er zu groß.* Ganz analog folgt, daß der von Hrn. Rudorf für dp/dT beim Siedepunkt erhaltene Wert falsch ist.

Ich habe nun den Wert von dp/dT bei 85° nochmals in derselben Weise wie früher bestimmt, ich erhielt $dp/dT = 64,6$, was mit meiner früheren Zahl vortrefflich übereinstimmt. Um jedoch alle Zweifel über die Richtigkeit dieses Wertes zu beseitigen, habe ich aus den Beobachtungen mittels der Lagrangeschen Interpolationsformel die Beziehung abgeleitet:

$$T = 74,988 + 1,645 p + 0,0213 p^2 - 0,0034 p^3.$$

Hierbei ist p nicht wie bisher in Millimetern, sondern in Dezimetern zu messen. Die Formel gibt die Beobachtungen bei $p = 5, = 6, = 7$ und $= 8$ dcm richtig wieder. Aus der letzten Gleichung folgt, daß bei $T = 85^{\circ}$ $p = 6,07$ dcm ist und somit wird

$$\frac{dp}{dT} = 65,5 \frac{\text{mm Hg}}{\text{Temp.}} \text{ bei } 85^{\circ}.$$

Dieser Wert dürfte wohl der genaueste sein, er stimmt mit dem früher von mir abgeleiteten so gut überein, als dies zu erwarten war.

Für die Verdampfungswärme r ergibt sich jetzt mit $dp/dT = 65,5$ der Wert

$$r = 38,8 \text{ cal.}^1) \text{ bei } 85^{\circ}$$

und für v_2 findet man in guter Übereinstimmung mit meinem früheren Werte:

$$v_2 = 0,692 \frac{\text{ccm}}{\text{g}},$$

1) Außer der von mir benutzten thermodynamischen Berechnungsweise bedient sich Hr. Rudorf zur Bestimmung von r noch einer von Nernst und einer von Walden herrührenden Methode. Die von Nernst liefert bei Argon einen Wert für r , der aufs beste mit dem von mir erhaltenen übereinstimmt, die von Walden ergibt einen höheren Betrag. Ich denke, es kann wohl gar kein Zweifel darüber bestehen, daß die thermodynamische Methode allen ändern vorzuziehen ist. Der Anwendung der Waldenschen Berechnungsweise auf das einatomige Argon stehen Bedenken gegenüber. Denn schon bei dem zweiatomigen Stickstoff liefert die Waldensche Methode für r einen zu hohen Wert; das gleiche scheint für Sauerstoff zuzutreffen. Berechnet man nämlich für diesen Stoff r nach der Formel

$$r = \frac{R T^2}{p} \frac{dp}{dT},$$

wobei man dp/dT bei 760 mm der Messungen von Baly und denen von Travers, Senter und Jaquerod entnimmt, so erhält man $dp/dT = 78,5$ (im Mittel) und $r = 52,5$ cal. Dies stimmt befriedigend mit den Messungen von Alt, wonach $r = 50,9$, dieser Wert darf daher als einigermaßen richtig angesehen werden. [Nach Estreicher (siehe die betreffende Tabelle der Arbeit von Walden) wäre allerdings r bedeutend höher, indessen zeigt sein Wert beträchtliche Abweichung von dem berechneten.] Nach Walden ist nun $r = 55,3$, dieser Wert ist also wahrscheinlich zu hoch. Die Vermutung liegt nun wohl nicht fern, daß bei den einatomigen Stoffen die Waldensche Methode erst recht zu hohe Werte für r ergibt; hiernach ist $r = 43,7$ bei Argon, wie Rudorf zeigte. Da diese Zahl vermutlich zu hoch ist und ich bei fast genau der gleichen Temperatur den kleineren Betrag $r = 38,8$ erhielt, so kann jedenfalls auf Grund der Waldenschen Methode ein Einwand gegen meinen Wert nicht erhoben werden.

während von Baly und Donnan der nur wenig abweichende Wert $v_2 = 0,706$ beobachtet wurde. *Diese vortreffliche Übereinstimmung ist also keineswegs, wie Hr. Rudorf glaubt, „reiner Zufall“, sondern sie hat ihren guten Grund.*

Daß bei Argon die von Baly und Donnan experimentell bestimmten Werte für v_2 genauer sind als die von Ramsay und Travers sowie von Olszewski erhaltenen Zahlen, wird wohl allgemein zugegeben, auch Hr. Rudorf scheint dies anzuerkennen. Ebenso wie Hr. Rudorf habe ich daher im Vorangehenden und auch in meiner früheren Arbeit die Baly und Donnanschen Daten benutzt, nur auf p. 368 meiner Habilitationsarbeit erwähne ich aber nur ganz beiläufig die von den anderen Forschern erhaltenen Werte, doch hätte ich dies ohne irgendwelchen Schaden unterlassen können und im folgenden wollen wir von ihnen absehen. Für Krypton und Xenon liegen nur von Ramsay und Travers gemessene Daten für v_2 vor. Wir können uns leicht ein Urteil darüber bilden, ob sie einigermaßen richtig sind, indem wir sie mit den Baly und Donnanschen Messungen bei Argon vergleichen. Denn da, wie ich früher zeigte, die drei Stoffe miteinander korrespondieren — die Richtigkeit dieses Satzes erkennt Hr. Rudorf an —, so müssen bei gleicher reduzierter Temperatur die den v_2 entsprechenden reduzierten Werte für alle drei Substanzen gleich groß sein. Dies trifft nun für Argon und Krypton zu, wie ich schon früher zeigte, Xenon dagegen zeigt ein abweichendes Verhalten; wovon man sich leicht überzeugt. Damit steht im Einklang, daß als Hr. Rudorf für Krypton und Xenon mittels der von mir für die Größe a erhaltenen Zahlen v_2 in derselben Weise berechnete als es eben für Argon geschah, er bei ersteren gute Übereinstimmung mit dem Experiment fand, dagegen nicht bei Xenon. Aus der Abweichung, die der experimentelle Wert für v_2 bei Xenon vom Gesetz der korrespondierenden Zustände zeigt, folgt als sehr wahrscheinlich, daß er unrichtig bestimmt ist; zu diesem Resultat gelangt auch Hr. Rudorf, aber in anderer Weise. (Vgl. die Arbeit von Hrn. Rudorf p. 779, „Zusammenstellung der Ergebnisse“.) *Man muß daher bei der Prüfung von Zustandsgleichungen den beobachteten Wert für v_2 bei Xenon außer acht lassen, denn es ist nicht angängig, auf Grund von un-*

richtigen Daten weitere Schlüsse zu ziehen, wie dies Hr. Rudolf tut, indem er schreibt: „Aus der Tabelle geht hervor, daß bei A und Kr die Happelschen α -Werte eine bessere Übereinstimmung zwischen v_2 (beob.) und v_2 (ber.) als die meinigen geben. Beim Xenon ist die Sache umgekehrt.“ Den letzten Satz gründet Hr. Rudolf auf den experimentellen Wert für v_2 bei Xenon, von dem er an einer späteren Stelle selbst zugibt, daß er falsch ist.

Läßt man den Ramsay und Traversschen gefundenen Wert für v_2 bei Xenon außer acht und ebenso den für Argon, so folgt, daß alle sonstigen, d. h. alle brauchbaren Daten über v_2 durch die verbesserte van der Waalssche Gleichung (1) richtig wiedergegeben werden, während die ursprüngliche Gleichung überall Abweichungen zeigt, und zwar stets in demselben Sinne, die berechneten Werte für v_2 sind zu klein. (Vgl. die Tabelle auf p. 766 der Arbeit von Hrn. Rudolf.) Ferner folgt, wieder unter Nichtberücksichtigung der unrichtigen experimentellen Werte, daß der Betrag von $RT_\kappa/p_\kappa v_\kappa$, der etwa gleich 3,0 ist, durch die verbesserte Gleichung (1) nahezu richtig wiedergegeben wird, nämlich zu 2,86; während die ursprüngliche Gleichung hierfür den zu kleinen Wert 2,667 liefert. Weiter folgt, wie ich früher zeigte, daß auch der Betrag von $\frac{T_\kappa}{p_\kappa} \left(\frac{dp}{dT} \right)_\kappa$ (dp/dT bezieht sich auf die Dampfdruckkurve und zwar im kritischen Punkt) durch die verbesserte Gleichung befriedigend dargestellt wird, man erhält 5,2 statt des experimentellen Wertes 5,4 bis 5,5; die ursprüngliche Gleichung dagegen liefert die viel zu kleine Zahl 4,0. Auch das obere Ende der Dampfdruckkurve gibt die verbesserte Gleichung richtig wieder, während die ursprüngliche für den reduzierten Druck p zu hohe Werte liefert, man erkennt dies aus der folgenden Tabelle, in welcher t die reduzierte Temperatur bedeutet.

t	p		
	Nach den Beobachtungen bei Argon	Nach der verbesserten Gleichung	Nach der ursprünglichen Gleichung
0,90	0,554	0,555	0,647
0,80	0,271	0,254	0,383

Die Werte der letzten Vertikalreihe habe ich dem Buch von Kuenen, Zustandsgleichung der Gase p. 94. 1906 entnommen. Daß die verbesserte Gleichung auch das untere Ende der Dampfdruckkurve wiedergibt, kann natürlich nicht verlangt werden. (Vgl. meine Habilitationsarbeit p. 360.)

Hr. Rudorf erwähnt das hier über dem Wert von $\frac{T_{\infty}}{p_{\infty}} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\infty}$ und die Dampfdruckkurve Gesagte mit keinem Wort, und doch ist dies für die Beurteilung der Gleichungen von Wichtigkeit. Aus dem Vorangehenden folgt, daß die verbesserte van der Waalssche Gleichung alle brauchbaren auf die Verdampfungskurve bezüglichen Messungen wenigstens mit großer Annäherung richtig wiedergibt, während die ursprüngliche van der Waalssche Gleichung überall Abweichungen zeigt, die keineswegs als gering zu bezeichnen sind.

Was die Isothermen betrifft, so ergibt sich aus der Tabelle auf p. 761 der Arbeit von Hrn. Rudorf, daß die Größe

$$100 \frac{(p v_{\text{beob.}} - p v_{\text{ber.}})}{p v_{\text{beob.}}},$$

welche ein Maß für die Abweichung zwischen Formel und Experiment ist, bei der ursprünglichen Gleichung bis auf 6,78 ansteigt, bei der verbesserten Gleichung dagegen kommen so große Differenzen nicht vor, die größte ist nur 3,24. Überhaupt sind im allgemeinen die Abweichungen bei der verbesserten Gleichung etwas kleiner als bei der ursprünglichen. Also auch aus den Isothermenbeobachtungen geht, wenn vielleicht auch nicht mit Sicherheit, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß der verbesserten Gleichung der Vorzug gebührt. Daß bei der Prüfung an den Isothermen die Unterschiede beider Formeln nicht so besonders deutlich hervortreten wie bei der Grenzkurve, war von vornherein zu erwarten; denn es kommen bei den Isothermen nur Werte für v in Betracht, die größer als v_{∞} sind, infolgedessen spielt im allgemeinen in (1) das Glied mit $0,2869(b/v)^3$ gar keine Rolle; die Koeffizienten von $(b/v)^2$ in beiden Gleichungen, nämlich $\frac{8}{9}$ und 1, sind zwar verschieden, aber da diese Terme für solche v , die hier in Betracht kommen, als Korrektionsglieder angesehen werden können, so kann man ihre Koeffizienten als in roher Annäherung gleich ansehen. Tut man dies und vernachlässigt man die Glieder mit $(b/v)^3$,

so haben die verbesserte und ursprüngliche Gleichung dieselbe Form. Allerdings sind bei beiden die aus den Bedingungen des kritischen Punktes erhaltenen Zahlen für die Konstanten a und b nicht identisch, daß aber besonders große Unterschiede hierdurch hervorgerufen werden, ist wohl von vornherein nicht zu erwarten.

Wenn also Hr. Rudorf meint, daß die einfache Zustandsgleichung die Beobachtungen ebensogut wiedergibt als die erweiterte, so ist dies unrichtig, denn aus dem Vorangehenden folgt die Überlegenheit der letzteren.

In Teil V seiner Arbeit bestimmt Hr. Rudorf das Molekulargewicht vom flüssigen Argon und kommt zum Resultat, daß es ebenso groß ist wie im idealgasförmigen Zustand. *Dies ist bereits früher von mir gezeigt*, denn bei der Ableitung der Gleichung (1) wird die Annahme gemacht, daß das Molekulargewicht in allen Zuständen das gleiche ist, da sich nun die Formel (1) überall gut bewährte, insbesondere auch im flüssigen Zustand, so ist wohl der Schluß nicht zu kühn, daß ihre Voraussetzungen richtig sind. (Vgl. meine Habilitationsarbeit p. 371). Jedenfalls scheint mir dieser Schluß viel sicherer zu sein als die Art, in der Hr. Rudorf zu diesem Resultat kommt.

Tübingen, Juli 1909.

(Eingegangen 22. Juli 1909.)
