

# **Spezifische Wärme Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase**

Von

**Dr. phil. habil. E. Justi**

Dozent an der Universität Berlin

Mit 43 Abbildungen im Text  
und 116 Tabellen



**Berlin**  
Verlag von Julius Springer  
1938

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1938 by Julius Springer in Berlin.

ISBN-13: 978-3-642-98519-5 e-ISBN-13: 978-3-642-99333-6

DOI: 10.1007/978-3-642-99333-6

## Vorwort.

Vor 6 Jahren habe ich im Auftrag des Vereins Deutscher Ingenieure einen allgemeinverständlichen Aufsatz über die statistische Berechnung der spezifischen Wärme von Gasen aus spektroskopisch ermittelten Moleküldaten verfaßt, der einem unerwartet starken Interesse in Kreisen der Dampfmaschinen- und Verbrennungsmotorenkonstruktoren, der Feuerungstechniker und Chemieingenieure begegnete; weitere Aufsätze und Vorträge über dieses Gebiet veranlaßten nur neue Anfragen, die ich nicht alle einzeln mit der wünschenswerten Ausführlichkeit beantworten konnte. So entstand der Plan eines Büchleins über die statistisch-spektroskopische Ermittlung nicht nur der spezifischen Wärme der Gase, sondern auch ihrer Enthalpie und Entropie, wie man sie für Mollierdiagramme benötigt. Der gegenwärtige Zeitpunkt erscheint zur Veröffentlichung einer solchen Monographie besonders geeignet, weil die einschlägigen Forschungen im wesentlichen abgeschlossen sind.

Einerseits ist nun der Verfasser einer solchen Schrift in der angenehmen Lage, Tabellen geben zu können, die nicht wie die bisherigen Zahlentafeln bald entwertet sein werden; andererseits ist aber die Aufgabe der Darstellung unvergleichlich schwieriger geworden, weil man so heterogene Wissensgebiete wie die thermische Zustandsgleichung, die kalorimetrischen Meßergebnisse, die statistischen Methoden der Thermodynamik und den Bau und die Deutung der Molekülspektren kritisch darzustellen hat. Angesichts dieser Schwierigkeiten habe ich mich gerne der Hilfe angesehener Spezialisten bedient. Herr Dr. ZEISE war nicht nur so freundlich, mir die Benutzung seiner autoritativen Aufsätze über Spektralphysik und Thermodynamik zu gestatten, sondern hat mir auch viele nützliche Hinweise gegeben und eine Korrektur der betreffenden Abschnitte gelesen. Ebenso habe ich Herrn Reg.-Rat Dr. J. ORTO für seine Unterstützung bei der Darstellung der gegenwärtigen Kenntnisse über die thermische Zustandsgleichung der Gase zu danken, wobei mir seine Erfahrungen als Experimentator und Verfasser einer bekannten einschlägigen Monographie zustatten kamen. Herrn Dr. habil. H. SCHEFFERS danke ich für verschiedene mathematische Hinweise und Herrn Dr. NITKA für seine Hilfe beim Lesen der Korrektur; Herr Dipl.-Ing. H. GUMZ VDI hat mir beim Lesen der Korrektur wertvolle Hinweise vom Standpunkt der praktischen Feuerungstechnik gegeben.

Trotz solcher fachmännischen Unterstützung muß eine technische Darstellung vom Standpunkt des Molekularphysikers aus notwendigerweise unbefriedigend bleiben; denn anstatt die allgemeinen Gesichtspunkte unbelastet von Einzelheiten möglichst klar und vollständig zu entwickeln, mußte ich möglichst viele fertig ausgerechnete Einzelheiten bringen und den Weg zu ihrem theoretischen Verständnis unter den höchstzulässigen Vereinfachungen nur andeuten. Die glatte und geschlossene Darstellung der Thermodynamik wird in den physikalischen Lehrbüchern durch Vereinfachungen erkaufte, die in der Praxis nicht erfüllt sind. Die Industrie arbeitet nicht mit reinen idealen Gasen, sondern mit Gemischen realer, oft hochkomprimierter und chemisch veränderlicher Stoffe; deshalb konnte ich mich nicht darauf beschränken, vorhandenen Wissensstoff aus den entlegensten Wissensgebieten zusammenzutragen und kritisch zu sichten, sondern ich mußte auch manche Lücke durch

neue Ergebnisse ausfüllen. Der fachkundige Leser wird solche Beiträge u. a. in den Abschnitten über die kalorischen Eigenschaften komprimierter Gase, über den realen Zustand der Gasgemische und über die Dissoziation feststellen. Auch der Umfang des verarbeiteten Stoffes hält mehr, als der Titel verspricht, sind doch z. B. die Eigenschaften der verflüssigten und verfestigten Gase einbezogen, wieder entsprechend den Fragestellungen der Industrie. Die Erfahrung zeigt, daß der im Fabriklärm arbeitende Praktiker weder die theoretisch-physikalischen Vorkenntnisse, noch die Muße besitzt, sich in die an sich ausgezeichneten vorhandenen Fachaufsätze einzuarbeiten, vielmehr, wie auch auf anderen Gebieten, eines Mittlers zwischen Theorie und Praxis bedarf. Trotzdem wird die vorliegende Monographie wegen der Vollständigkeit ihrer Tabellen und Literaturhinweise hoffentlich auch dem Physiker von Nutzen sein.

Bei der Bezeichnungsweise habe ich mich im allgemeinen an die international vereinbarten Empfehlungen des Wärmeausschusses des VDI gehalten; danach habe ich die freie Energie bei konstantem Druck, wie sie GIBBS eingeführt hat, als freie Enthalpie  $G$  bezeichnet; anstatt des mißverständlichen Ausdruckes Wärmehalt wird der Name Enthalpie eingeführt und mit  $H$  statt  $I$  bezeichnet, weil dies im überwiegenden Teil der Weltliteratur so geschieht.

Dieses Buch erscheint in einem Augenblick, da weite Kreise die zweckgebundene Forschung fordern und der reinen Wissenschaft die Daseinsberechtigung aberkennen; gegen diese Propheten eines kurzsichtigen Utilarismus bilden die vorliegenden technischen Tabellen eine stumme Anklage. Vor 4 Jahrzehnten hätte der optimistischste Theoretiker nicht zu behaupten gewagt, daß die statistische Thermodynamik und die Molekulartheorie industriell wichtig werden würde; heute kann man mit den hier vorgelegten Tabellen wärmetechnische Fragen beantworten, deren empirische Lösung viel Zeit und große Mittel erfordern würde. In dieser Erkenntnis haben sich seit Jahren der Verein Deutscher Ingenieure, der Deutsche Normenausschuß und verschiedene Verfasser von Lehrbüchern für die praktische Einführung der neuen Tabellen in die Deutsche Industrie eingesetzt; so darf ich hoffen, daß diese Schrift eine willkommene Gabe der physikalischen Forschung an die Technik darstellt.

Berlin-Charlottenburg, Februar 1938.

Werner-Siemens-Straße 8-12.

E. JUSTI.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Definitionen, Maßsysteme und allgemeine Thermodynamik . . . . .	2
A. Definition und Dimension der spezifischen Wärme . . . . .	2
B. Innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und freie Enthalpie . . . . .	4
C. Beziehungen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen. Dampfdruckkonstante und chemische Konstante . . . . .	5
II. Die Abhängigkeit der kalorischen Größen von Druck und Volumen	
Die thermische Zustandsgleichung . . . . .	8
A. Die ideale Zustandsgleichung von BOYLE-LUSSAC . . . . .	8
B. Die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung und das Gesetz der übereinstimmenden Zustände . . . . .	10
C. Die BERTHELOTSche Zustandsgleichung und ihre Prüfung mit Meßergebnissen . . . . .	14
1. Herleitung der Berthelot-Gleichung. . . . .	14
2. Formeln für die Druck- und Volumabhängigkeit der kalorischen Daten nach der Berthelot-Gleichung . . . . .	18
3. Vergleichung der Aussagen der Berthelot-Gleichung mit den vorhandenen Messungen . . . . .	18
a) Stickstoff . . . . .	18
b) Sauerstoff . . . . .	22
c) Luft . . . . .	23
d) Kohlensäure . . . . .	25
e) Ammoniak . . . . .	27
f) Wasserdampf . . . . .	30
g) Methan . . . . .	32
h) Äthan . . . . .	34
i) Propan und Butan . . . . .	35
4. Halbempirische Zustandsgleichungen . . . . .	35
a) Halbempirische Zustandsgleichung von CALLENDAR . . . . .	35
b) Halbempirische Zustandsgleichung nach A. WOHL . . . . .	36
c) Halbempirische Zustandsgleichung nach BEATTIE und BRIDGEMAN . . . . .	39
5. Zustandsgleichungen für Gasgemische . . . . .	41
III. Die Temperaturabhängigkeit der kalorischen Daten im idealen Gaszustand . . . . .	45
A. Zustandssumme und Energiequanten . . . . .	45
1. Die Zustandssumme und ihr Zusammenhang mit den kalorischen Daten . . . . .	45
2. Die spektroskopische Ermittlung der Energiequanten . . . . .	47
a) Aus dem Rotationsspektrum . . . . .	48
b) Aus dem Rotationsschwingungsspektrum . . . . .	49
c) Aus dem Bandenspektrum mit Elektronensprung . . . . .	50
d) Aus dem Raman-Spektrum . . . . .	51
3. Die zahlenmäßige Auswertung der Zustandssumme . . . . .	53
a) Einatomige Moleküle . . . . .	53
b) Zweiatomige Moleküle . . . . .	56
c) Mehratomige Moleküle . . . . .	67
B. Ergebnisse der Zustandssummenberechnung . . . . .	73
1. Wasserstoff, Deuterium, Isowasserstoff . . . . .	73
2. Hydroxyl . . . . .	80
3. Stickstoff . . . . .	81
4. Sauerstoff . . . . .	83
5. Chlor, Chlorwasserstoff . . . . .	87

	Seite
6. Kohlenoxyd . . . . .	87
7. Stickoxyd . . . . .	89
8. Kohlensäure . . . . .	92
9. Stickoxydul . . . . .	95
10. Zyanwasserstoff . . . . .	97
11. Schwefelkohlenstoff . . . . .	98
12. Kohlenoxysulfid . . . . .	99
13. Wasserdampf. Deutoriumoxyddampf . . . . .	101
14. Schwefelwasserstoff . . . . .	104
15. Schwefeldioxyd . . . . .	105
16. Phosphorwasserstoff (Phosphin) . . . . .	105
17. Ammoniak . . . . .	106
18. Azethylen . . . . .	108
19. Methan . . . . .	109
20. Äthylen . . . . .	111
21. Äthan . . . . .	112
22. Benzoldampf . . . . .	115
23. Propan, Butan, Neopentan, Propylen . . . . .	115
24. Gesättigte gestreckte Kohlenwasserstoffe . . . . .	118
25. Schwefelhexafluorid, Tellurhexafluorid, Dichlordifluorkohlenstoff, Di- zyan, Tetrafluorkohlenstoff und die Halogenderivate des Methan . . . . .	119
26. Luft . . . . .	120
27. Leuchtgas, Synthesegas . . . . .	120
28. Einfache Interpolationsformeln für die statisch berechneten kalorischen Daten . . . . .	121
29. Empirische Näherungsformeln für die spezifische Wärme vielatomiger Moleküle . . . . .	122
IV. Die Dissoziation . . . . .	123
A. Die statistische Berechnung der Reaktionsgleichgewichtskonstanten $K_p$ im idealen Gaszustand . . . . .	123
B. Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Reaktionsgleichgewichts- konstanten im idealen Gaszustand . . . . .	126
C. Der Dissoziationsanteil $C_p$ der spezifischen Wärme . . . . .	134
D. Die Berechnung der Dissoziation realer Gase; die Flüchtigkeit . . . . .	137
E. Nichtgleichgewichtserscheinungen . . . . .	139
V. Tabellenteil . . . . .	141
Namenverzeichnis . . . . .	154
Sachverzeichnis . . . . .	156

## Einleitung.

§ 1. Die drei Hauptsätze der Wärmelehre erlauben uns zwar grundsätzlich die Aufstellung der Energiebilanzen von Dampfmaschinen, Verbrennungsmotoren, Turbinen, Feuerungsanlagen ebenso wie die Bestimmung von chemischen Gleichgewichten, jedoch hat die Technik bis vor kurzem viele Idealprozesse nicht mit dem wünschenswerten Grad von Genauigkeit durchrechnen können, weil die spezifischen Wärmen der teilnehmenden Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck nicht genügend genau bekannt waren. Die im Verhältnis zur Wärmekapazität des Kalorimeters geringe spezifische Wärme der Gase bildet ein Hindernis für Präzisionsmessungen, und die große Mühe, die eine internationale Organisation auf die Festlegung der thermischen und kalorischen Daten des technisch wichtigen Wasserdampfes verwandt hat, läßt erkennen, daß man ähnlich genaue und vollständige experimentelle Zahlenwerte für alle anderen praktisch interessierenden Gase und Dämpfe in absehbarer Zeit nicht zu erwarten hat.

Inzwischen hat sich, von der Technik unbeachtet, die statistische Thermodynamik so vervollkommnet, daß sie mit Hilfe der spektroskopisch ermittelten Trägheitsmomente, Schwingungsfrequenzen und anderer Konstanten der Moleküle die spezifische Wärme und Entropie der Gase im idealen Zustand zahlenmäßig berechnen kann; infolge der hohen Genauigkeit spektroskopischer Messungen als Lichtwellen-Längenmessungen kann man die kalorischen Daten der Gase so genau berechnen, wie die eingehenden allgemeinen Konstanten ( $R$ ,  $c$ ,  $h/k$  usw.) bekannt sind. Seit der Erreichung dieser hohen Genauigkeit ist es auch sinnvoll geworden, die freie Enthalpie  $G = (H - TS)$  zu tabellieren und aus ihrer Änderung bei Reaktionen chemische Gleichgewichte und insbesondere die Dissoziation der Gase zu errechnen.

Die Gliederung dieses Buches ist dementsprechend so vorgenommen, daß nach der Besprechung der Maßsysteme und der Ableitung notwendiger thermodynamischer Formeln zunächst die Abhängigkeit der kalorischen Daten der Gase von Druck und Volumen behandelt wird; dieser Abschnitt lehrt die Umrechnung der kalorischen Daten vom idealen auf den realen Gaszustand. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der statistischen Berechnung der kalorischen Daten der Gase im idealen Gaszustand in Abhängigkeit von der Temperatur und bringt zunächst die allgemeinen Rechenverfahren und die Methoden der spektroskopischen Erforschung des Molekülbaues, anschließend die Ergebnisse der zahlenmäßigen Berechnung bei speziellen Gasen und einen Vergleich mit den verfügbaren experimentellen Daten. Der dritte Teil behandelt die Berechnung der chemischen Reaktionsgleichgewichte mit Hilfe der freien Enthalpie, besonders die Dissoziationserscheinungen bei Gasen, durch die die „eigentliche“, im zweiten Abschnitt berechnete spezifische Wärme der Gase bei höheren Temperaturen unter Umständen übertroffen werden kann. Soweit die hier möglichst vollständig mitgeteilten Zahlentafeln dem Praktiker nützlich sein können, den die theoretischen Ausführungen des Textes nicht interessieren, sind sie am Schluß des Buches in einem besonderen Tabellenteil vereinigt.

# I. Definitionen, Maßsysteme und allgemeine Thermodynamik.

## A. Definition und Dimension der spezifischen Wärme.

§ 2. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  eines Gases ist diejenige Wärmemenge, die die Masseneinheit dieses Stoffes bei der Erwärmung um  $1^\circ$  unter Ausschluß einer Änderung seines Druckes und seiner chemischen Zusammensetzung aufnimmt; entsprechend versteht man unter der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen  $c_v$  diejenige Wärmemenge, die dieser Körper je Masseneinheit bei der Erwärmung um  $1^\circ$  unter Ausschluß einer Änderung seines Volumens und seiner chemischen Zusammensetzung aufnimmt.

Anstatt die spezifische Wärme eines Gases auf die Masseneinheit 1 [g] oder 1 [kg] zu beziehen, rechnet man vielfach vorteilhafter mit derjenigen Wärmemenge, die von  $M$  (g) oder  $M$  (kg) aufgenommen wird, wobei  $M$  das Molekulargewicht bedeutet, und spricht dann von der Molwärme  $C_v$  bzw.  $C_p$ ; die kleinere Einheit,  $M$  (g), abgekürzt „mol“, ist das Mol der Chemie und Physik, während in der Technik meist mit dem 1000mal größeren „kmol“ gerechnet wird. Indem man so mit einer Masse rechnet, die jeweils dem Molekulargewicht proportional gewählt wird, erhält man eine Mengeneinheit, die stets dieselbe Anzahl von Molekülen enthält (LOSCHMIDTSche Zahl  $N$  der Moleküle im mol =  $6,028 \cdot 10^{23}$  oder  $6,028 \cdot 10^{26}$  im kmol) und die dadurch besonders einfache Gesetzmäßigkeiten aufweist. Zu diesem theoretischen Vorteil tritt noch der praktische, daß nach dem AVOGADROSchen Satz, der bei hinreichend niedrigen Drucken streng gilt, die gleiche Anzahl von Molekülen unabhängig von deren chemischer Natur bei gleichem Druck und gleicher Temperatur stets den gleichen Raum einnimmt. Der Raum, den ein mol eines beliebigen Gases bei  $0^\circ \text{C}$  und 1 physikalische Atmosphäre zu 760 mm Hg Druck unter normaler Breite einnimmt, beträgt nach den zuverlässigsten Messungen 22,414 l, das Molvolumen des kmol entsprechend 22,414 m<sup>3</sup>. Die Praxis rechnet vielfach lieber mit 1 m<sup>3</sup>, dem 22,414-ten Teil des Molvolumens bei  $0^\circ \text{C}$  und 760 mm Hg; der Vorschlag von MOLLIER, statt mit diesem physikalischen Normkubikmeter „Nm<sup>3</sup>“ mit einem technischen Normkubikmeter „nm<sup>3</sup>“ zu rechnen, der bei 1 kg/cm<sup>2</sup> = 735,5 mm Hg und  $10^\circ \text{C}$  gemessen werden sollte und der unter diesen Umständen genau  $\frac{1}{24}$  des Molvolumens einnehmen würde, hat sich nicht durchgesetzt. Noch weniger Anerkennung haben die Bestrebungen gefunden, den Normkubikmeter auf 1 kg/cm<sup>2</sup> und  $0^\circ \text{C}$  oder auf 1 kg/cm<sup>2</sup> und  $15^\circ \text{C}$  zu beziehen. Den Festsetzungen des Deutschen Normenausschusses entsprechend werden wir im folgenden außer mit dem Molvolumen nur mit dem physikalischen Normkubikmeter rechnen und anmerken, daß diese als Volumeneinheit getarnte Masseneinheit Nm<sup>3</sup> für alle Gase um den Faktor  $\frac{1}{22,414}$  kleinere Zahlen bedingt als die Molwärme. Über geringe Unterschiede im Molvolumen verschiedener Gase bei tieferen Temperaturen und höheren Drucken werden wir unten Korrektionsformeln ableiten.

In den angelsächsischen Ländern rechnet man außerdem noch mit der Masseneinheit 1 pound („lbs“) = 453,5924 g und der Volumeinheit des Kubikfuß



(„ft<sup>3</sup> oder cuft“), der mit 1 (ft<sup>3</sup>) = 28316,8 cm<sup>3</sup> = 28,3161 l umzurechnen ist<sup>1</sup>; 1 englischer Zoll („inch“) entspricht 2,54000 cm.

Die Mannigfaltigkeit der möglichen Dimensionen der spezifischen Wärme und damit ihrer Zahlenwerte wird noch dadurch vermehrt, daß man die zugeführte Wärmemenge in verschiedenen thermischen, mechanischen oder elektrischen Einheiten ausdrücken kann. Glücklicherweise benutzen wenigstens die Physiker und Ingenieure meist gleiche Zahlen, weil man in der reinen Wissenschaft mit Grammkalorien („cal“) und mol, in der Technik mit Kilogrammkalorien („kcal“) und kmol arbeitet, wodurch die Zahlenwerte wegen 1 kcal/1 kmol = 1000 cal/1000 mol = 1 cal/1 mol identisch werden. Die kcal wird heute nicht mehr als diejenige Wärmemenge definiert, die 1 (kg) reines Wasser bei der Erwärmung von 14,5° auf 15,5° C aufnimmt, sondern als diejenige Wärmemenge,

Tabelle 1. Umrechnungstafel für Drucke nach der 3. Internationalen Dampftafelkonferenz (IT).

Einheit	Atm.	kg/cm <sup>2</sup>	lb/in <sup>2</sup>	Bar	mm QS (Torr)
1 Atm. . . .	1	1,033228	14,6959	1,013250	760
1 kg/cm <sup>2</sup> . . .	0,967841	1	14,2233	0,980665	735,559
10 lb/in <sup>2</sup> . . .	0,68046	0,70307	10	0,689476	517,149
1 Bar . . . .	0,986923	1,019716	14,5038	1	750,062
1 m QS . . .	1,31579	1,35951	19,3368	1,333224	1000

Tabelle 2. Umrechnungstabelle für Arbeitsvermögen nach der 3. Internationalen Dampftafelkonferenz (IT).

Einheit	J (Joule)	kg · m	ft · lb	int. J	int. Wh	IT cal	Btu	ft <sup>3</sup> · lb/in <sup>2</sup>	Atm./dm <sup>3</sup>
J (Joule)	10000,0	1019,72	7 375,62	9 997,0	2,77694	2388,17	9,4770	51,2196	98,6923
kg · m	980,665	100	723,30	980,371	0,272325	234,20	0,92938	5,02293	9,67841
ft · lb	13 558,2	1382,55	10 000	13 554,1	3,7650	3 237,9	12,8491	69,4444	133,809
int. J	10 003,0	1020,02	7 377,8	10 000	2,7778	2 388,9	9,4799	51,235	98,722
int. Wh	36011	3 672,1	26 560	36 000	10	8 600	34,1275	184,446	355,40
IT—cal	4 187,3	426,99	3 088,4	4 186,05	1,16279	1 000	3,9683	21,447	41,3255
Btu	10 551,8	1 075,99	7 782,6	10 548,7	2,93019	2 519,96	10	54,046	104,138
ft <sup>3</sup> · lb/in <sup>2</sup>	195 238	19 908,7	144 000	195 179	54,216	46 626	185,027	1000	1926,85
Atm./dm <sup>3</sup>	10 132,5	1 033,23	7 473,35	10 129,5	2,81374	2 419,8	9,6026	51,898	100

Tabelle 3. Einheiten und Umrechnungszahlen nach der 3. Internationalen Dampftafelkonferenz (IT).

Durch Definition festgesetzte Werte:	4. Energie:
1. Länge: 2,54000 cm = 1 Zoll (inch)	a) 1000 IT—cal = $\frac{1}{860}$ int. kWh
2. Gewicht: 453,5924 g = 1 engl. Pfund (pound)	b) 1 internationales Watt (int. W) = 1,0003 absolute Watt (Wabs)
3. Druck:	c) 1 British thermal unit (Btu) = 251,996 IT—cal
a) 1 Atmosphäre (Atm.) = Druck einer Quecksilbersäule von 76 cm (Dichte 13,5951 g/cm <sup>3</sup> , g = 980,665 cm/sec <sup>2</sup> )	Aus diesen Grundwerten folgen die Umrechnungstabellen
b) 1 Bar = 10 <sup>6</sup> Dyn/cm <sup>2</sup>	5. Volumen: 1 ft <sup>3</sup> = 28316,8 cm <sup>3</sup> = 28,3161 l spez. Volumen 1 ft <sup>3</sup> /lb = 0,062428 m <sup>3</sup> /kg 1 m <sup>3</sup> /kg = 16,0185 ft <sup>3</sup> /lb

<sup>1</sup> 1 Liter, das Volumen von 1 kg reinstem Wasser bei seiner größten Dichte (+ 4° C), beträgt nicht genau 1000 cm<sup>3</sup>, sondern 1000,027 cm<sup>3</sup>; diese Unstimmigkeit erklärt sich historisch aus der Schwierigkeit, den Inhalt eines cm<sup>3</sup>-Würfels genau auszumessen. Dem Liter kann nicht einfach die Dimension (cm<sup>3</sup>) zugeschrieben werden, da es außerdem einen bestimmten Stoff voraussetzt. Überdies hat man neuerdings das „schwere Wasser“ entdeckt, das in 100%iger Reinheit 1,10 kg/l wiegt.

die von  $1/860$  internationaler Kilowattstunde („int. kWh“) erzeugt wird, wodurch man sowohl der oben erwähnten Schwierigkeit der wechselnden Zusammensetzung und Dichte des Wassers wie der Überlegenheit der elektrischen Meßmethoden Rechnung trägt. Für genaueste Messungen hat man darauf zu achten, daß diese von der Internationalen Dampftafelkonferenz festgelegte „IT“ kcal auf das neu definierte „internationale“ Watt bezogen ist, das 1,0003mal so groß ist wie das bisher als „absolutes“ bezeichnete Watt.

Nimmt man nun noch hinzu, daß die englische Maschinenbauschule noch vielfach mit der FAHRENHEITSCHEN Temperaturskala arbeitet, so ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengefaßten Umrechnungsfaktoren mit den von der 3. Internationalen Dampftafelkonferenz („IT“) zu Washington 1934 festgelegten Zahlenwerten<sup>1</sup>.

## B. Innere Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie und freie Enthalpie.

§ 3. Obwohl sich das kalorische Verhalten eines Stoffes durch Tabellierung seiner bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gemessenen spezifischen Wärme vollständig und eindeutig beschreiben läßt, zieht man in der Technik Zahlentafeln oder Schaubilder derjenigen kalorischen Größen vor, die sich aus der spezifischen Wärme durch Integration ableiten lassen; durch solche Zusammenstellungen, insbesondere die von MOLLIER eingeführten Enthalpie-, Entropie-diagramme, wird die graphische Behandlung technischer Kreisprozesse ermöglicht.

Da man sowohl  $C_v$  wie  $C_p$  über  $T$  oder  $\log T$  integrieren kann, ergeben sich hierbei 4 verschiedene Integrale: die innere Energie  $U = \int_0^T C_v dT$ , die

Enthalpie (früher auch als Wärmehalt bezeichnet)  $H = \int_0^T C_p dT$ , die Entropie

bei konstantem Volumen  $S_v = \int_0^T C_v d(\ln T)$  und die Entropie bei konstantem

Druck  $S_p = \int_0^T C_p d(\ln T)$ . Weil die Zahlenwerte für  $U$ ,  $H$  und  $S$  auch dann stark

mit der Temperatur ansteigen, wenn die spezifische Wärme konstant bleibt, tabelliert man vielfach vorteilhafter die mittlere spezifische Wärme bei

konstantem Volumen  $\bar{C}_v \Big|_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T C_v dT = \frac{(U_T - U_{T_0})}{(T - T_0)}$  und die mittlere

spezifische Wärme bei konstantem Druck  $\bar{C}_p \Big|_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T C_p dT = \frac{(H_T - H_{T_0})}{(T - T_0)}$ ;

von diesen durch gewöhnliche Integration gebildeten Mittelwerten weichen die logarithmischen Mittelwerte  $(S_T - S_{T_0})/\ln(T/T_0)$  im allgemeinen ab, und zwar um so mehr, je stärker sich  $C$  mit der Temperatur ändert.

Im Gegensatz zu den mittleren spezifischen Wärmen stellt man auch den Begriff der wahren spezifischen Wärme auf und versteht darunter den Grenzwert, dem  $C_v$  und  $C_p$  zustreben, wenn man gleichzeitig die zugeführte Wärmemenge und das Temperaturintervall herabsetzt, also die spezifische Wärme z. B. nacheinander in 1 cal/1 Grad,  $1/10$  cal/ $1/10$  Grad,  $1/100$  cal/ $1/100$  Grad usw. mißt. Bei Gasen ändert sich indessen die spezifische Wärme mit der Temperatur so wenig, daß die unter Temperatursteigerung um 1° gemessene spezifische Wärme mit der wahren spezifischen Wärme fast immer hinreichend zusammenfällt.

<sup>1</sup> Vgl. F. HENNING: Z. VDI Bd. 79 (1935) S. 1359.

## C. Beziehungen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen. Dampfdruckkonstante und chemische Konstante.

§ 4. Um das energetische Verhalten eines Körpers durch eine einzige Größe zu kennzeichnen, führte W. GIBBS das nach ihm benannte thermodynamische Potential  $G = U + p \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S$  ein; neuerdings wird  $G$  als freie Enthalpie bezeichnet, weil es um denselben Betrag  $p \cdot V$  größer ist als die freie Energie  $F = U - T \cdot S$ , um den sich die Enthalpie  $H$  und die innere Energie  $U$  unterscheiden. Die Einführung dieser Größe  $G$  ermöglicht es uns, Beziehungen zwischen den kalorischen Daten und den unabhängigen Variablen  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , die den Zustand eines Körpers bestimmen, ohne Benutzung der sonst gebrauchten Kreisprozesse allgemein abzuleiten.

Es ist nämlich<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial T)_p &= -S; & (\partial G / \partial p)_T &= V \\ (\partial^2 G / \partial T^2)_p &= -(\partial S / \partial T)_p = -C_p / T; & (\partial^2 G / \partial p^2)_T &= (\partial V / \partial p)_T = -\kappa \cdot V_0, \end{aligned}$$

wobei  $-\kappa$  die Kompressibilität bedeutet. Da man in einem vollständigen Differential die Reihenfolge der Differentiationen vertauschen darf, so folgt ferner für die gemischten Ableitungen:

$$(4,1) \quad (\partial^2 G / \partial T \cdot \partial p) = -(\partial S / \partial p)_T = (\partial^2 G / \partial p \cdot \partial T) = (\partial V / \partial T)_p = \alpha \cdot V_0,$$

worin  $\alpha$  den räumlichen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet. Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen erhalten wir damit folgende Beziehung:

$$(4,2) \quad (\partial S / \partial p)_V = (\partial S / \partial T)_v (\partial T / \partial p)_v = \frac{C_v}{T} (\partial T / \partial p)_v = \frac{C_v}{\beta \cdot p_0 \cdot T},$$

wobei der Spannungskoeffizient  $\frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \beta$  gesetzt ist. Ganz entsprechend ergibt sich für die höheren Abgeleiteten der freien Enthalpie u. a.:

$$(4,3a) \quad \begin{cases} (\partial^3 G / \partial T^2 \partial p) = -(\partial^2 S / \partial p \cdot \partial T) = -(\partial(C_p/T) / \partial p) = -(\partial C_p / \partial p) / T = \\ = (\partial^3 G / \partial p \cdot \partial T) = (\partial^2 V / \partial T^2) = V_0 (\partial \alpha / \partial T). \end{cases}$$

Damit ist auf einfache Weise die wichtige Differentialgleichung von CLAUSIUS

$$(4,3b) \quad (\partial C_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_p$$

gewonnen, die für die Technik deshalb von besonderem Wert ist, weil sie die Ermittlung der schwer direkt zu messenden Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_p$  auf eine Differentiation der statisch meßbaren „thermischen Zustandsgleichung“  $V = f(p, T)$  zurückführt, für die wir unten genauere, allgemein gültige Formeln angeben werden.

Die Enthalpie  $H$  können wir durch  $G$  als  $H = G + T \cdot S$  ausdrücken; damit erhalten wir die ebenfalls wichtige Beziehung

$$(4,4) \quad (\partial H / \partial p)_T = (\partial G / \partial p)_T + T (\partial S / \partial p)_T = V - T (\partial V / \partial T)_p = V - \alpha \cdot V_0 \cdot T,$$

die uns, wie die CLAUSIUSsche Gleichung für  $C_p$ , die Druckabhängigkeit der Enthalpie aus der thermischen Zustandsgleichung abzuleiten gestattet.

Die innere Energie steht zur freien Enthalpie in der Beziehung  $U = G - p \cdot V + T \cdot S$ ; damit ergibt sich

$$(\partial U / \partial p)_T = (\partial G / \partial p)_T - V - p (\partial V / \partial p)_T + T (\partial V / \partial T)$$

und, da  $(\partial G / \partial p)_T = V$  ist,

$$(4,5) \quad (\partial U / \partial p)_T = -p (\partial V / \partial p)_T - T (\partial V / \partial T)_p = \kappa \cdot V_0 \cdot p - \alpha \cdot V_0 \cdot T.$$

<sup>1</sup> Vgl. z. B. E. JUSTI u. M. v. LAUE: Sitzgsber. Berliner Akad. Wiss.-Phys. math. Klasse XVII, 1934; W. MEISSNER in GEHLHOFFS Handbuch der technischen Physik, Bd. 1.

Für die spezifische Wärme  $C_v = (\partial U/\partial T)_p$  ergibt sich

$$(4,6) \quad (\partial C_v/\partial V)_T = T \cdot (\partial^2 p/\partial T^2)_v$$

und damit

$$(4,7) \quad (\partial C_v/\partial p)_T = (\partial C_v/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T = T (\partial^2 p/\partial T^2)_v (\partial V/\partial p)_T.$$

Von praktischer Bedeutung ist ferner der Betrag des Joule-Effektes und des Joule-Thomson-Effektes, d. h. diejenige Temperaturänderung, die ein Gas infolge Volumänderung bei konstanter innerer Energie bzw. durch Druckänderung bei konstanter Enthalpie erfährt; für den Joule-Effekt erhalten wir

$$(4,8) \quad (\partial T/\partial V)_U = - [T (\partial p/\partial T)_v - p]/C_v$$

und für den Joule-Thomson-Effekt

$$(4,9) \quad (\partial T/\partial p)_H = [T (\partial V/\partial T)_p - V]/C_p.$$

Während der Joule-Effekt praktisch unwichtig ist, benutzt man den Joule-Thomson-Effekt, um bei der isenthalpischen Entspannung eines Gases um  $d p$  und der dabei beobachteten Temperaturänderung  $d T$  mit Hilfe des gemessenen oder aus der thermischen Zustandsgleichung bekannten spezifischen Volumens  $V$  und Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = (\partial V/\partial T)_p/V$  die spezifische Wärme  $C_p$  bei der Temperatur  $T$  zu ermitteln. Da man bei den Experimenten stets größere gut meßbare Temperatur- und Druckänderungen vornehmen muß, beobachtet man praktisch nicht den differentialen Joule-Thomson-Effekt  $(\partial T/\partial p)_H$ , sondern die integrale Erscheinung  $(\Delta T/\Delta p)_H$ , die man durch Integration von (4,9) erhält, und aus der man rechnerisch den differentialen Effekt ableitet (vgl. S. 18).

Mit diesen beiden Effekten nicht zu verwechseln ist der sog. isotherme Drossel-effekt, dessen Messung aus experimentellen Gründen neuerdings vielfach bevorzugt wurde; in den  $p, T$ -Bereichen, in denen sich ein Gas bei der Entspannung abkühlt, wird die an sich eintretende Temperaturniedrigung durch eine elektrisch erzeugte und daher genau meßbare Wärmemenge gerade kompensiert. Damit erhält man unmittelbar die Größe  $(\partial H/\partial p)_T$ , die nach  $T$  differenziert  $(\partial C_p/\partial p)_T$  ergibt und gemäß (4,3a) mit  $\alpha$  und  $T$  zusammenhängt.

Die hier angeführten Gleichungen beziehen sich im allgemeinen auf reine Gase (Einstoffsysteme) und sind nicht ausnahmslos additiv auf Gasgemische zu übertragen; mischt man nämlich beispielsweise zwei reine Gase, etwa durch Diffusion, so nimmt, statistisch betrachtet, die Unordnung zu, womit nach der statistischen Thermodynamik eine irreversible Entropiezunahme verbunden ist. In den Lehrbüchern der Thermodynamik findet man Ableitungen für den Betrag dieser Entropiezunahme sowohl für ideale Gase ( $p \cdot V = R \cdot T$ ) wie für VAN DER WAALSsche Gase  $(p + a/V^2)(V - b) = R \cdot T$  (vgl. § 6), die aber insofern zu falschen Zahlenergebnissen führen können, als in ihnen die Temperaturunabhängigkeit von  $C_p$  und  $C_v$  sowie die Additivität der Volumina und Drucke anlässlich der Mischung vorausgesetzt wird, eine Annahme, die keineswegs immer erfüllt ist (vgl. § 21). Aus diesem Grunde sollen hier diese Formeln nicht wiedergegeben werden, sondern nur auf sie als Anhaltspunkte für die gelegentlich notwendig werdende Ansetzung richtigerer Gleichungen hingewiesen werden.

Dagegen sei hier, mit Rücksicht auf die technische Bedeutung der Dissoziation, die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe des NERNSTschen Wärmesatzes etwas eingehender dargestellt, die man in technischen Lehrbüchern kaum vorfindet, und die wir zahlenmäßig benutzen können (vgl. Tabelle 87—90). Eine beliebige umkehrbare Reaktion (dargestellt durch das Zeichen  $\rightleftharpoons$ ) zwischen den idealen Gasen  $A_1, A_2 \dots$  der molaren Konzentrationen  $n_1, n_2 \dots$  und den reinen Körpern  $B_1, B_2 \dots$  der molaren Konzentrationen  $m_1, m_2 \dots$  verlaufe nach dem Schema

$$(4,10) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots + m_1 B_1 + m_2 B_2 + \dots \rightleftharpoons \\ n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \dots + m'_1 A'_1 + m'_2 B'_2 + \dots \end{array} \right.$$

Dann versteht man unter der Gleichgewichtskonstanten den Ausdruck

$$(4,11) \quad K_p = p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot \dots \cdot p_n^{n_n} / p'_1^{n'_1} \cdot p'_2^{n'_2} \cdot \dots \cdot p'_m^{n'_m},$$

wobei die  $p_1, p_2, p'_1, p'_2$  die Teildrucke der Gase  $A_1, A_2, B_1, B_2, \dots$  sind (vgl. S. 124).

Dann gilt auf Grund des zweiten Hauptsatzes die Gleichung

$$(4,12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln K_p = -\frac{W_0}{R \cdot T} + \frac{1}{R} \sum_{\text{Gase}} n_r \cdot C_r^{(0)} \cdot \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum_{\text{Gase}} n_r \cdot C_r^{(s)} \cdot dT \\ + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum_{\text{Kond.}} m_r \cdot C_r^{(s)} \cdot dT + J \end{array} \right.$$

Darin bedeutet  $W_0$  die Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck für  $T = 0^\circ$  abs,  $C_r^{(0)}$  den temperaturunabhängigen Anteil der Molwärme  $C_p$  des  $r$ -ten gasförmigen Teilnehmers,  $C_r^{(s)}$  den entsprechenden temperaturabhängigen Anteil (der Index  $^{(s)}$  deutet darauf hin, daß dieser Anteil durch die Schwingungsenergie des Moleküls verursacht wird, vgl. S. 62).  $\sum_{\text{Gase}} n_r$  ist die Summe über alle

Stoffe, die nur als Gase erscheinen,  $\sum_{\text{Kond.}} m_r$  die Summe, die über alle als Boden-

körper vorhandene Stoffe zu erstrecken ist. In diese Gleichung sind die in (4,10) links stehenden Stoffe negativ, die rechts stehenden positiv einzusetzen; diese Summierungsart wird im folgenden mit  $^* \Sigma$  angedeutet. Die Integrationskonstante  $J$ , die der zweite Hauptsatz unbestimmt lassen muß, ergibt sich nach dem NERNSTschen Wärmesatz in der Darstellungsweise von EUCKEN<sup>1</sup> zu

$$(4,13) \quad J_k = ^* \sum_{\text{Gase}} j_p + ^* \sum_{\text{G+K}} i = \sum_{\text{Gase}} j_k + \sum_{\text{Kond.}} i,$$

von denen EUCKEN  $j_p$  als „empirische Dampfdruckkonstanten“ und die statistisch zu berechnenden  $j_k$  als „wahre chemische Konstanten“ bezeichnet, die zueinander in der Beziehung  $j_k = j_p + i$  stehen sollen. Das NERNSTsche Wärmetheorem verlangt nun, daß die Entropiedifferenzen bei Reaktionen bei  $T = 0^\circ$  abs verschwinden; in diesem Falle müssen chemische und Dampfdruckkonstante identisch werden und es folgt dann die chemische Konstante  $J_k$  einer homogenen Gasreaktion zu  $J_k = \sum n_r j_r$ . Weitergehend ist die PLANCKsche Fassung des NERNSTschen Wärmesatzes, wonach nicht nur die Entropiedifferenz der Reaktion, sondern auch die absolute Entropie mit  $T$  gegen 0 streben soll. Über die molekulartheoretische Bedeutung und Berechtigung dieser beiden Formulierungen werden wir unten anläßlich der spektroskopischen Berechnung der kalorischen Daten Schlüsse ziehen können.

Es erübrigt sich schließlich, darauf hinzuweisen, daß wir in der obigen Zusammenstellung wichtiger thermodynamischer Formeln die Gleichungen entsprechend dem Gebrauch des physikalischen Schrifttums geschrieben haben, so daß z. B. die Energieänderung  $dU = dQ' + p \cdot dV$  sämtlich in mechanischem Maße (z. B. Liter  $\times$  Atmosphären) zu rechnen wäre, während man bis jetzt noch in der Technik überwiegend  $dU = dQ + A \cdot p \cdot dV$  schreiben würde, wobei  $A$  das mechanische Wärmeäquivalent = 1 kcal/426,9 m  $\cdot$  kg bedeutet und die Energien  $dU$  und  $dQ$  demnach in kcal gemessen erscheinen.

<sup>1</sup> A. EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik, S. 310. Leipzig 1930. — Physik. Z. Bd. 30 (1929) S. 818; Bd. 31 (1930) S. 361. — K. HILLER: Beiträge zur Prüfung des NERNSTschen Wärmetheorems. Diss. Breslau 1930.

## II. Die Abhängigkeit der kalorischen Größen von Druck und Volumen. Die thermische Zustandsgleichung.

Unter der thermischen Zustandsgleichung verstehen wir den funktionellen Zusammenhang zwischen den „Zustandsgrößen“, die den thermodynamischen Zustand eines Körpers eindeutig definieren, also der absoluten Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem spezifischen Volumen  $V$ :  $\Phi(T, p, V) = 0$ ; diese thermische Zustandsgleichung ermöglicht es offenbar, eine der drei Zustandsgrößen durch die beiden anderen auszudrücken:  $T = T(p, V)$ ;  $p = p(T, V)$ ;  $V = V(T, p)$ .

Wegen der technischen Bedeutung dieses Zusammenhanges hat man auf die genaue experimentelle Festlegung der thermischen Zustandsgleichung große Sorgfalt verwendet; die Präzisionsmessungen lehren, daß die Meßpunkte nicht durch eine einigermaßen einfache und physikalisch durchsichtige Formel analytisch dargestellt werden können, geschweige denn, daß es eine für alle Gase und gar Dämpfe gültige thermische Zustandsformel gibt.

Erst der Verzicht auf die höchste Genauigkeit läßt Zustandsgleichungen aufstellen, die um so einfacher ausfallen, je geringer die Ansprüche an die quantitative Genauigkeit sind. Solche Konzessionen an die Genauigkeit sind gerade für die Wärmetechnik besonders bedenklich, weil, wie wir im vorigen Kapitel ableiteten, die Druckabhängigkeit kalorischer Größen vielfach nicht durch die Funktion  $\Phi(T, p, V) = 0$  selbst, sondern durch ihre ersten und zweiten Differentialquotienten nach  $p, V, T$  bestimmt wird, also durch die Neigungen und Krümmungen der  $\Phi$ -Kurven, die naturgemäß durch kleine Schwankungen in den zueinandergehörigen  $T, p, V$ -Werten stärker entstellt werden als die  $\Phi(T, p, V)$ -Kurven selbst.

Somit hängt die Wahl einer bestimmten Zustandsgleichung jeweils davon ab, was diese leisten soll; daher geben wir im folgenden verschiedene Zustandsgleichungen an und untersuchen sie durch Anwendung der Formeln des vorigen Kapitels auf ihren Brauchbarkeitsbereich<sup>1</sup>.

### A. Die ideale Zustandsgleichung von BOYLE-LUSSAC.

§ 5. Diese einfachste Zustandsgleichung folgt aus der elementaren kinetischen Gastheorie, wenn man den Idealfall annimmt, daß nur innerhalb der Moleküle, nicht aber zwischen den Molekülen anziehende oder abstoßende Kräfte auftreten; die Gesamtheit dieser idealisierten Moleküle heißt das ideale Gas. Entsprechend nennt man ein wirkliches (nicht gedachtes) Gas dann oder in dem  $p, V, T$ -Bereich „ideal“, in dem es diese Gleichung  $p \cdot V = R \cdot T$  hinreichend erfüllt. Die Erfahrung lehrt, daß es ein durchweg ideales Gas in der Natur nicht gibt, denn alle, selbst die einatomigen Gase, deren kugelförmige elektrisch neutrale Moleküle dem kraftfeldfreien Molekülmodell der Theorie am nächsten kommen, lassen sich verflüssigen und zeigen durch die starke bei der Verflüssigung auftretende Volumverminderung (Dichtezunahme) das Wirken starker intermolekularer Kräfte an, denen zufolge  $p \cdot V \ll RT$  wird.

Die Tabelle 4 zeigt, in welchem Maße die Gase von  $pV = RT$  abweichen, und daß es auch Fälle gibt (He und H<sub>2</sub>), in denen  $pV > RT$  wird („überideales Gas“).

<sup>1</sup> Befinden sich die betrachteten Stoffe in starken elektrischen oder magnetischen Feldern, so kann ihre Energie von der elektrischen Feldstärke  $E$  und der magnetischen Feldstärke  $H$  abhängen, die dann zu den Zustandsgrößen  $T, p, V$  hinzutreten. Vgl. E. JUSTI: Physik. Z. Bd. 37 (1936) S. 766.

Wenn es also auch in der Natur kein durchweg ideales Gas gibt, so ist es doch nützlich, diesen Idealzustand seiner Einfachheit wegen als Normzustand einzuführen und die Eigenschaften der „realen“ Gase als Summe des idealen Verhaltens und einer Korrektur auf das reale Verhalten zu beschreiben. Deshalb ist es sinnvoll, wenn wir jetzt die kalorischen Eigenschaften des idealen Gases durch Anwendung der Zustandsgleichung  $p \cdot V = R \cdot T$  untersuchen.

Tabelle 4. Relatives Volumen, das das Gas einnimmt bei  $p = 1$  Atm. nach der Entspannung von den Drucken:

(Nach Phys. and Chem. Data of Nitrogen Compounds, Ministry of Munitions, 1918.)

Gas	Atm.					
	1	50	100	120	150	200
Ideales Gas (16°)	1	50	100	120	150	200
Wasserstoff (16°)	1	48,5	93,6	111,3	136,3	176,4
Luft (16°)	1	50,9	101,8	121,9	150,3	194,8
Stickstoff (16°)	1	50,5	100,6	120,0	147,6	190,8
Sauerstoff (0°)	1	52,3	107,9	128,6	161,9	218,8
Kohlensäure (16°)	1	69,0	477 <sup>1</sup>	485 <sup>1</sup>	498 <sup>1</sup>	515 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub> ist bei  $p < 90$  Atm. und Zimmertemperatur flüssig.

Nach § 4 gilt für die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_p$ :  $(\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p$ ; setzt man in die rechte Seite  $V = R \cdot T/p$  ein und differenziert nach  $T$  bei konstant gehaltenem  $p$ , so folgt  $(\partial V / \partial T)_p = R/p$  und  $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$ . Die spezifische Wärme bei konstantem Druck eines idealen Gases ist also druckunabhängig. Nun unterscheiden sich die Enthalpie  $H$  und die innere Energie  $U$  um die Kompressionsarbeit  $p \cdot V$ , die aufzuwenden ist, um ein bei konstantem Volumen erwärmtes Gas auf den ursprünglichen Druck zusammenzudrücken:  $H - U = p \cdot V$ . Hieraus folgt durch Differentiation  $dH/dT - dU/dT = C_p - C_v = d(p \cdot V)/dT$ . Setzt man hierin dem idealen Gasgesetz entsprechend  $p \cdot V = R \cdot T$ , so wird die rechte Seite gleich  $R$ . Die Differenz der Molwärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen beträgt also beim idealen Gas unabhängig von Temperatur und Druck stets  $R (= 1,986 \text{ kcal/kmol} \cdot \text{Grad})$ ; wenn daher  $C_p$  eines idealen Gases druckunabhängig ist, so muß dies auch für  $C_v$  gelten.

Nach Formel (4,4) ist auch die Enthalpie eines Gases druckunabhängig, denn wenn man in  $(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p$   $V = R \cdot T/p$  einführt, wird die rechte Seite  $V - T \cdot R/p = V - V = 0$ ; wie oben ausgeführt, ist beim idealen Gas  $H - U = p \cdot V = R \cdot T$ , also auch  $U$  druckunabhängig. Dasselbe Ergebnis erhält man durch Rechnung, wenn man in Gl. (4,5)  $(\partial V / \partial p)_T$  und  $(\partial V / \partial T)_p$  entsprechend  $p \cdot V = R \cdot T$  einsetzt.

Dieser Befund, daß die spezifischen Wärmen, die innere Energie und die Enthalpie druckunabhängig sind, erscheint auch ohne Rechnung einleuchtend. Beim idealen Gas sollen ja zwischen den Molekülen keinerlei Kräfte bestehen, und infolgedessen soll sich das energetische Verhalten des Gases auch nicht ändern, wenn man durch Druckänderungen Volumänderungen hervorruft und damit den mittleren Abstand der Moleküle ändert. Eine solche anschauliche Überlegung macht aber keineswegs Rechnungen überflüssig; denn für die Entropie gilt ja:  $(\partial S / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p = (\partial (R \cdot T/p) / \partial T)_p = R/p$ . Diese kalorische Größe ist also nicht druckunabhängig, sondern wird  $-\infty$ , wenn man von einem endlichen Druck auf  $p = 0$  übergeht. Aus diesem Grunde ist in den Tabellen dieses Buches auch für ideale Gase stets ein endlicher Bezugsdruck angegeben, und zwar der Druck 1 Atm. = 760 Torr (1 Torr = 1 mm QS). Nur wenn man die anderen kalorischen Größen  $H$ ,  $U$ ,  $C$  tabelliert, darf man den idealen Gaszustand mit demjenigen eines realen Gases beim Druck  $p = 0$  bzw. dem Volumen  $V = \infty$  gleichsetzen, bei dem die Moleküle unendlich weit voneinander entfernt sind und deshalb aufeinander keinerlei Kräfte ausüben.

Dementsprechend bezeichnen wir die Größen  $C_p$  und  $H$  im idealen Gaszustand, entsprechend  $p = 0$ , mit  $C_{p_0}$  und  $H_0$ , die Größen  $C_v$  und  $U$  entsprechend  $V = \infty$  mit  $C_{v_\infty}$  und  $U_\infty$  und die Entropie im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  Atm. mit  $S_{p=1}^{\text{id}}$ , um keine Verwechslung mit derjenigen eines realen Gases bei  $p = 1$  aufkommen zu lassen.

## B. Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung und das Gesetz der übereinstimmenden Zustände.

§ 6. Einen ersten erfolgreichen Versuch, die thermische Zustandsgleichung  $p \cdot V = R \cdot T$  durch geeignete Korrekturen zur Wiedergabe des realen Gaszustandes zu befähigen, machte 1873 J. D. VAN DER WAALS. Hierbei mußte es sich nach einer von CLAUSIUS schon 1857 ausgesprochenen Erkenntnis darum handeln, die für das ideale Gas gemachte Annahme punktförmiger Moleküle, die sich gegeneinander nicht beeinflussen, zugunsten bestimmter Vorstellungen über Größe und Wechselwirkung der Moleküle zu verlassen.

So berücksichtigte VAN DER WAALS das endliche Eigenvolumen der Moleküle, auf das sie höchstens zusammengedrückt werden können und setzte in der Zustandsgleichung statt des Gesamtvolumens  $V$  den Raum  $V - b$ , der den Molekülen für ihre Bewegungen zur Verfügung steht. Ferner berücksichtigte er, daß der von den Meßgeräten (Manometern) angezeigte Druck, der durch das Aufprallen der Gasmoleküle auf die Gefäßwände verursacht wird, keineswegs der für das thermische Verhalten des Gases maßgebende Druck ist. Dies sieht man ein, wenn man bedenkt, daß ein ringsherum gleichmäßig von anderen Molekülen umgebenes Molekül von diesen keine Kraftwirkung erfährt, weil sich die Einzelkräfte im Mittel gegeneinander aufheben. Entsprechend wird ein gerade an der Gasoberfläche befindliches Gasmolekül nach innen gezogen, wodurch die Wucht seines Stoßes auf die Gefäßwand (das Manometer) vermindert wird<sup>1</sup>. Über die Abhängigkeit der Differenz zwischen Gesamtdruck und äußerem Druck, des sog. inneren oder Kohäsionsdruckes vom spezifischen Volumen kann man mangels genauer Kenntnis des Anziehungsgesetzes folgende Annahme machen: einerseits wächst der innere Druck mit der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle, andererseits nimmt die Anziehungskraft zwischen den Gasmolekülen mit sinkendem gegenseitigen Abstand der Moleküle zu, wie es der JOULE-THOMSONsche Versuch über die Abkühlung eines komprimierten Gases anlässlich seiner Entspannung zeigt. Dieser zweifachen Vermehrung des Kohäsionsdruckes mit sinkendem spezifischen Volumen trägt VAN DER WAALS dadurch Rechnung, daß er ihn umgekehrt proportional der zweiten Potenz des spezifischen Volumens annimmt.

Ersetzt man so in der idealen Gasgleichung  $V$  durch  $V - b$  und vergrößert den äußeren Druck um  $a/V^2$ , so erhält man die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung des realen Gases

$$(6,1) \quad (p + a/V^2)(V - b) = R \cdot T,$$

die für große Verdünnungen wegen  $a/V^2 \ll p$  und  $V \gg b$  in  $p \cdot V = R \cdot T$  übergeht und damit die Forderung erfüllt, das ideale Gasgesetz als Spezialfall zu enthalten.

Statt (1) kann man auch schreiben

$$(6,2) \quad (p \cdot V^2 + a)(V - b) = R \cdot T \cdot V^2,$$

woraus folgt

$$(6,3) \quad V^3 - V^2 \left( \frac{R \cdot T}{p} + b \right) + V \frac{a}{p} - \frac{a \cdot b}{p} = 0.$$

<sup>1</sup> Eine allgemeine Ableitung gibt A. EUCKEN: Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) S. 432.



Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung ist also in  $V$  vom dritten Grade, und deshalb müssen im allgemeinen Fall bei einer vorgegebenen Temperatur jedem Druck drei Werte von  $V$  entsprechen; allerdings können bei einer solchen kubischen Gleichung zwei Wurzeln imaginär und damit physikalisch bedeutungslos werden. Die Ausrechnung zeigt, daß dieser Fall gerade für große Werte von  $V$ , also für den Gaszustand auftritt, dem also nach dieser Gleichung wie in der Wirklichkeit nur ein einziger möglicher  $V$ -Wert für jedes  $p, T$ -Wertepaar entspricht.

Der analytische Befund, daß eine in  $V$  kubische Gleichung für dasselbe  $p, V$ -Wertepaar drei verschieden große  $V$  liefern kann, entspricht qualitativ der physikalischen Tatsache, daß jeder Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen auftreten kann. Vergleicht man die nach (1) berechneten Kurven konstanter Temperatur („Isothermen“) im  $p, V$ -Diagramm etwa mit entsprechenden Messungen, z. B. mit den klassischen Beobachtungen von ANDREWS an  $\text{CO}_2$  (Abb. 1), so erkennt man, daß beim Auftreten dreier reeller Wurzeln der größte  $V$ -Wert stets wieder dem Gaszustand, der kleinste  $V$ -Wert dem flüssigen Zustand entspricht; oberhalb des niedrigeren  $V$ -Betrages beschreibt die VAN DER WAALSSche Gleichung den Zustand der überhitzten Flüssigkeit, unterhalb des größeren Betrages den des unterkühlten Dampfes, der unterhalb seines Sättigungsdruckes bei Abwesenheit von Kondensationskernen wie Staubteilchen oder elektrischen Ladungen an der Kondensation zur Flüssigkeit verhindert wird. Da man die VAN DER WAALSSche Kurve sogar unterhalb  $p=0$  ins Gebiet negativer Drucke experimentell verfolgen konnte, stellt diese Zustandsgleichung eine angesichts ihrer einfachen

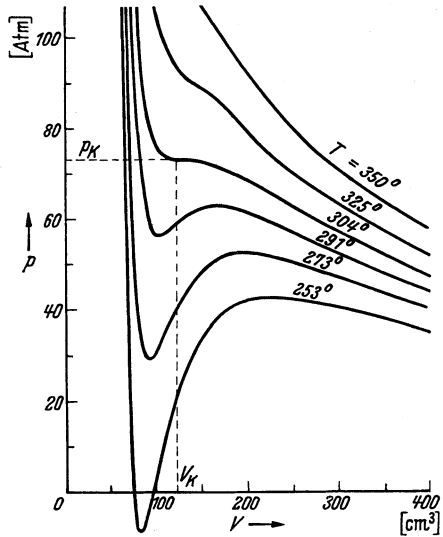


Abb. 1. Isothermen des Druckes  $p$  [Atm.] als Funktion des spezifischen Volumens  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] der Kohlensäure; die kritische Isotherme ist diejenige für  $T = 304^\circ$  abs.

Voraussetzungen bewunderungswürdige, qualitativ richtige Beschreibung der beiden isotropen Zustände der Materie, des gasförmigen und des flüssigen, dar.

Mathematisch ausgezeichnet ist die „kritische“ Isotherme, auf der alle drei Wurzeln zusammenfallen; sie scheidet das Gebiet, in dem nur ein reeller  $V$ -Wert auftritt, vom Gebiet der drei reellen Wurzeln. Physikalisch bedeutet das, daß bei der „kritischen“ Temperatur  $T_k$  der gasförmige und der flüssige Zustand kontinuierlich ineinander übergehen, und daß man ein Gas oberhalb  $T_k$  auch durch Anwendung beliebig hoher Drucke nicht verflüssigen kann.

Beschränken wir uns im  $p, V$ -Diagramm auf das (Abb. 1) Gebiet des gas- bzw. dampfförmigen Zustandes, so ist hier für uns besonders wichtig das Verhalten der Energie  $p \cdot V$ ; um dieses leichter übersehen zu können, schreiben wir (1) in der Form

$$(6,4) \quad p \cdot V = R T \frac{V}{V-b} - \frac{a}{V},$$

die uns den Gegensatz zum idealen Gaszustand mit  $p \cdot V = R \cdot T$  besonders deutlich zeigt. Um den Minimalwert von  $p \cdot V$  zu erhalten, setzen wir

$$(6,5) \quad d(p \cdot V)/dV = 0$$

und erhalten durch Ausführung der Differentiation  $\frac{R T}{(V-b)} - R T \frac{V}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2}$   
 $= -\frac{R T b}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} = 0$ ; die hierdurch definierte Temperatur des  $p \cdot V$ -Minimums  
 heißt die Boyle-Temperatur  $T_B$ . Für  $a/V^2 > R \cdot T \cdot b/(V-b)^2$  ist  $d(p \cdot V)/dV > 0$ ,  
 eine Bedingung, die man auch als  $R \cdot T < \frac{a}{V^2} \frac{(V-b)^2}{b}$  anschreiben kann.

So zeigt die VAN DER WAALSsche Gleichung in qualitativer Übereinstimmung  
 mit der Erfahrung, daß das reale Gas bei genügend tiefen Temperaturen leichter  
 zusammendrückbar ist als das ideale Gas; umgekehrt sind bei höherer Tempe-  
 ratur, wiederum in Übereinstimmung mit dem Experiment, die realen Gase  
 schwerer zu komprimieren als das BOYLE-MARIOTTESche Gesetz es angibt.  
 Dieses Verhalten erreichen die beiden Gase mit den tiefsten Siedepunkten,  
 $H_2$  und He, nach Tabelle 4 schon bei Zimmertemperatur; insofern strebt das  
 reale Gas bei wachsender Temperatur durchaus nicht genau dem Zustand des  
 idealen Gases zu.

Mathematisch betrachtet ist es selbstverständlich, daß die VAN DER WAALS-  
 sche Gleichung das Verhalten der wirklichen Gase besser beschreiben kann  
 als die BOYLE-MARIOTTESche Gleichung, denn in ihr sind ja zwei neue verfügbare  
 Größen,  $a$  und  $b$ , eingeführt; diese Größen einer willkürlichen Anpassung an die  
 Versuchsdaten zu entziehen und ihnen eine bestimmte physikalische Bedeutung  
 zu geben ist, die Aufgabe des Theorems der übereinstimmenden („korrespon-  
 dierenden“) Zustände.

Dieses Gesetz geht davon aus, daß es für jeden Stoff einen ausgezeichneten  
 Wert von  $T, p, V$  gibt, nämlich denjenigen am kritischen Punkt. Durch die  
 Werte am kritischen Punkt  $T_k, p_k, V_k$  soll das individuelle Verhalten eines  
 jeden Stoffes vollständig festgelegt sein, und alle Gase sollen sich gleich benehmen,  
 wenn man ihr Verhalten anstatt mit den Zustandsgrößen  $T, p, V$  mit den  
 „reduzierten“ Zustandsgrößen  $t = T/T_k, p = p/p_k, \mathfrak{B} = V/V_k$  beschreibt.

Durch diese Annahme wird die Bedeutung der Größen  $a$  und  $b$  festgelegt.  
 Im kritischen Punkt sollen nämlich die drei reellen Wurzeln der VAN DER WAALS-  
 schen Gleichung zusammenfallen, d. h. es soll sein<sup>1</sup>

$$(6,6) \quad (V - V_k)^3 = V^3 - (R \cdot T/p + b) V^2 + a \cdot V/p - a \cdot b/p = 0.$$

Durch Auflösen dieser Gleichung folgt dann für die kritischen Zustands-  
 größen

$$(6,7a) \quad V_k = 3 \cdot b; \quad p_k = a/27 \cdot b^2; \quad T_k = 8 \cdot a/27 \cdot b \cdot R$$

oder nach  $a, b$  und  $R$  aufgelöst

$$(6,7b) \quad a = 3 \cdot p_k \cdot V_k^2; \quad b = V_k/3; \quad R = 8 \cdot V_k \cdot p_k/3 \cdot T_k.$$

Setzt man entsprechend statt  $a$  und  $b$  die kritischen Größen in (6,2) ein, so erhält  
 man die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung in ihrer reduzierten Form

$$(6,8) \quad (p + 3/\mathfrak{B}^2)(\mathfrak{B} - 1/3) = 3 \cdot t/8,$$

die keinerlei individuelle Konstanten mehr enthält.

Eine quantitative Prüfung der reduzierten VAN DER WAALSschen Zustands-  
 gleichung läßt sich am einfachsten auf Grund der 3. Gleichung (6,7b) vornehmen,  
 die in der Form  $p_k \cdot V_k = \frac{3}{8} R \cdot T_k$  dem idealen Gasgesetz ähnelt; demgemäß  
 müßte also der kritische Faktor (reduzierte Gaskonstante)  $s = R \cdot T_k/p_k \cdot V_k$  für  
 alle Gase denselben Zahlenwert  $8/3 = 2,667$  besitzen. Die folgende Tabelle 5 zeigt

<sup>1</sup> Eine in  $x$  kubische Gleichung mit den Wurzeln  $x_1, x_2, x_3$  läßt sich bekanntlich stets  
 in der Form  $(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) = 0$  darstellen, die sich beim Zusammenfallen  
 der drei Wurzeln  $x_1 = x_2 = x_3 = x_k$  im kritischen Punkt zu  $(x - x_k)^3 = 0$  vereinfacht.

Tabelle 5. Kritische Koeffizienten (reduzierte Gaskonstanten)  $s = R \cdot T_k / p_k \cdot V_k^*$ .

Gas	He	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
$s$	3,13	3,03	3,29	3,42	3,43	3,42	3,486	4,46	3,60	3,80	4,99	3,83	3,56	3,63

\*  $R = 82,06$  [cm<sup>3</sup> · Atm./Grad].

aber, daß in Wirklichkeit  $s$  von der Natur des Gases abhängt und stets größer als 2,667 ist, so daß die quantitative Grundlage der VAN DER WAALSSchen Gleichung nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Die ungewöhnliche Größe von  $s$  z. B. bei Wasser und Essigsäure ist allerdings kein besonderer Vorwurf für diese Gleichung, weil man nicht das kritische Molvolumen  $V_k$ , sondern das kritische Volumen je Gramm  $v_k$  mißt, daß bei solchen Doppelmoleküle bildenden Stoffen mit einem höheren mittleren Molekulargewicht als dem konventionellen  $M$  multipliziert werden müßte, um  $V_k$  zu ergeben. Insofern ist also der kritische Koeffizient ein Anhaltspunkt für die Polymerisation (Assoziation) eines Stoffes.

Trotz ihres Versagens im kritischen Gebiet würde die VAN DER WAALSSche Gleichung technisch brauchbar sein, wenn sie wenigstens bei den praktisch wichtigen Drucken von nur wenigen Atmosphären mit der Erfahrung übereinstimmte. Zu einer Prüfung im Bereich geringer Drucke können wir diese Zustandsgleichung vereinfachen, indem wir sie als

$$(6,9) \quad p \cdot V \left( 1 + \frac{a}{p \cdot V^2} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = R \cdot T$$

anschreiben und die Terme  $a/V^2 \cdot p$  und  $b/V$  mit Hilfe des idealen Gasgesetzes  $p \cdot V = R \cdot T$  umformen; bei hinreichend niedrigen Drucken begehen wir dadurch nur Fehler höherer Ordnung, weil hier die Glieder  $a/p \cdot V^2$  und  $b/V$  selber nur kleine Korrekturen darstellen. Dann wird  $a/p \cdot V^2 = a \cdot p / (R \cdot T)^2$  und  $b/V = b \cdot p / R \cdot T$  und wir erhalten  $R \cdot T = p \cdot V (1 - a \cdot p / (R \cdot T)^2) (1 + b \cdot p / R \cdot T)$  oder unter Benutzung der Näherungsgleichungen  $\frac{1}{1-x} = 1 + x$  und  $\frac{1}{1+x} = 1 - x$ , für  $x \ll 1$ ,

$$(6,10) \quad p \cdot V = R \cdot T (1 - a \cdot p / (R \cdot T)^2) (1 + b \cdot p / R \cdot T) = R \cdot T \left( 1 - \frac{p}{R \cdot T} \left( \frac{a}{R \cdot T} - b \right) \right);$$

setzt man zur Abkürzung  $b - a/R \cdot T = B$ , so wird

$$(6,11) \quad p \cdot V = R \cdot T + B \cdot p.$$

Die Boyle-Temperatur ist offenbar dann erreicht, wenn der „zweite Virialkoeffizient“  $B = 0$  ist, in welchem Falle ja das Produkt  $p \cdot V$  den idealen Wert  $R \cdot T$  besitzen sollte. So erhält man aus (6,10) für  $B = b - a/R \cdot T = 0$  die Boyletemperatur  $T_B = a/R \cdot b$ , und setzt man nach (6,7) für  $a$  und  $b$  die kritischen Daten ein, so ergibt sich  $T_B = 3,3 \cdot p_k \cdot V_k^2 \cdot 3 \cdot T_k \cdot 3 / (8 \cdot V_k \cdot p_k \cdot V_k) = \frac{27}{8} T_k = 3,375 \cdot T_k$ .

In der folgenden Tabelle findet man für verschiedene Gase in der ersten Zeile die beobachteten Boyle-Temperaturen  $T_B$ , in der zweiten die kritischen Temperaturen  $T_k$  und in der dritten das Verhältnis  $T_B/T_k$  zusammengestellt; dieses nimmt offensichtlich entgegen dem Theorem der korrespondierenden Zustände von Gas zu Gas verschiedene Werte an, die durchschnittlich kleiner sind als

 Tabelle 6. Boyle-Temperatur  $T_B^\circ$  abs und kritische Temperatur  $T_k^\circ$  abs verschiedener Gase nach J. OTTO.

	He	H <sub>2</sub>	Ne	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	Luft
$T_k$ . . .	5,3	33,2	44,5	126,1	150,8	154,4	132,5
$T_B$ . . .	23	109	121	326	412	423	347
$T_B/T_k$ . .	4,34	3,28	2,72	2,59	2,73	2,74	2,62

der Sollwert 3,375. Man konstatiert auch hier, daß die reduzierte VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung trotz der angesichts ihrer einfachen Voraussetzungen erstaunlichen qualitativen Leistungsfähigkeit quantitativ unzulänglich ist.

Die speziell wärmetechnische Unbrauchbarkeit der Gleichung sei an folgender Aufgabe dargestellt: es soll die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_v$ , die nach (4,7) beträgt  $(\partial C_v/\partial p)_T = (\partial C_v/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T = T (\partial^2 p/\partial T^2)_v (\partial V/\partial p)_T$ . Nun erhält man durch Differentiation von (11) unter Vernachlässigung des Gliedes höherer Ordnung mit  $(V-B)^{-3}$

$$(6,12a) \quad (\partial p/\partial T)_v = \frac{R}{V-B} + \frac{RT}{(V-B)^2} \frac{dB}{dT} = \frac{R}{V-B} \left( 1 + \frac{T}{V-B} \frac{dB}{dT} \right)$$

und

$$(6,12b) \quad (\partial^2 p/\partial T^2)_v = \frac{2 \cdot R}{(V-B)^2} \frac{\partial B}{\partial T} + \frac{RT}{(V-B)^2} \frac{\partial^2 B}{\partial T^2}$$

und schließlich

$$(6,12c) \quad (\partial V/\partial p)_T = -\frac{(V-B)^2}{R \cdot T}$$

Setzt man (6,12b) und (6,12c) in (4,7) ein, so ergibt sich

$$(6,13) \quad (\partial C_v/\partial p)_T = -T \left\{ \frac{(V-B)^2}{R \cdot T} \left( \frac{2R}{(V-B)^2} \frac{\partial B}{\partial T} + \frac{R \cdot T}{(V-B)^2} \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right) \right\} = - \left( 2 \frac{\partial B}{\partial T} + T \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right).$$

Nun ist nach (6,10)  $B = b - a/R \cdot T$ , also  $\partial B/\partial T = +a/R \cdot T^2$  und  $\partial^2 B/\partial T^2 = -2 \cdot a/R \cdot T^3$ . Damit wird  $2 \cdot \partial B/\partial T = -T \cdot \partial^2 B/\partial T^2$ , und wir erhalten das Ergebnis, daß nach der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung  $C_v$  im Bereiche mäßiger Drucke ( $p < 20$  Atm.) druckunabhängig sein müßte. Hier besteht ein auch qualitativer Widerspruch mit der Erfahrung, der die VAN DER WAALSSche Gleichung für wärmetechnische Rechnungen ablehnen läßt.

## C. Die BERTHELOTSche Zustandsgleichung und ihre Prüfung mit Meßergebnissen.

### 1. Herleitung der Berthelot-Gleichung.

§ 7. Die experimentelle Kritik der VAN DER WAALSSchen Gleichung hat uns zwei Hauptgründe für ihre Unzulänglichkeit erkennen lassen: 1. hat uns die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme gelehrt, daß der zweite Virialkoeffizient sich nicht durch  $B = b - a/R \cdot T$  darstellen läßt, wobei die Größen  $a$  und  $b$  Konstanten sein sollen; 2. haben wir aus Tabelle 5 entnommen, daß der kritische Koeffizient  $s$  mit  $8/3$  zu niedrig angesetzt ist. Schon CLAUDIUS hatte bemerkt, daß sich die VAN DER WAALSSche Größe  $a$  ungefähr umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ändert, so daß man besser unter Einführung einer neuen Konstanten  $a'$  setzt  $a = a'/T$ .

Dementsprechend stellte 1903 DANIEL BERTHELOT eine neue Zustandsgleichung auf, die

$$(7,1) \quad \left( p + \frac{a'}{T \cdot V^2} \right) (V - b) = R \cdot T$$

lautet, womit der unter 1. angeführte Mangel behoben ist. Um nun auch entsprechend 2. zu einer quantitativ richtigeren reduzierten Zustandsgleichung zu gelangen, setzte er ( $b$ ) nicht mit  $V_k/3$ , sondern  $V_k/4$  an, wählte als Zahlenfaktor für den Kohäsionsdruck nicht 3 wie VAN DER WAALS, sondern in Übereinstimmung mit Kompressibilitätsversuchen  $16/3$ ; schließlich nahm er einen den „Normalstoffen“ (Tabelle 5) entsprechenden kritischen Koeffizienten  $s = 32/9 = 3,555$  an. Damit erhielt er die reduzierte Zustandsgleichung

$$(7,2a) \quad \left( p + \frac{16}{3} \frac{1}{t \cdot \vartheta^2} \right) \left( \vartheta - \frac{1}{4} \right) = \frac{32}{9} t.$$

Diese Gleichung soll ausdrücklich nur für mäßige Drucke gelten; nicht aber für höhere Drucke und Dichten, weil am kritischen Punkt wegen  $t=1$ ,  $p=1$ ,  $\mathfrak{B}=1$  die linke Seite von (7,2a) 4,747, die rechte zu 3,555 würde. Unter Einführung des kritischen Koeffizienten  $s=R \cdot T_k/p_k \cdot V_k=32/9$  können wir Gl. (7,2b) zu  $\left(p + \frac{16 p_k}{3 \cdot t \cdot \mathfrak{B}^2}\right) \left(V - \frac{V_k}{4}\right) = R \cdot T$  umformen und bei Beschränkung auf kleine Drucke und Dichten unter Vernachlässigung eines Termes zweiter Ordnung die BERTHELOTSche Zustandsgleichung mit

$$(7,2c) \quad p \cdot V = R \cdot T \left(1 + \frac{V_k}{4} V - 16 \cdot p_k/3 \cdot p \cdot t \cdot \mathfrak{B}^2\right)$$

anschreiben. Wenn wir nun im zweiten und dritten Glied des Klammerausdruckes  $p \cdot \mathfrak{B} = \frac{32}{9} t$  setzen, so begehen wir wegen der vorausgesetzten Kleinheit des Druckes und damit dieser beiden Korrektionsglieder wieder nur Fehler höherer Ordnung. So gelangen wir zu der vereinfachten Form der BERTHELOTSchen Gleichung

$$(7,3) \quad p \cdot V = R \cdot T \left\{ 1 + \frac{p}{t} \frac{9}{128} (1 - 6/t^2) \right\}$$

bei der nur die das reale Verhalten des Gases angehenden Korrektionsglieder in reduzierten Größen angegeben sind. Hiernach sollte sich das Gas dann ideal verhalten, wenn die Korrektionsglieder der rechten Seite verschwinden, was offenbar stets eintritt, wenn  $1 - 6/t^2 = 0$  wird. In diesem Falle ist  $t = T_B/T_k$  und wir erhalten eine Boyle-Temperatur  $T_B = \sqrt{6} \cdot T_k = 2,45 \cdot T_k$ ; die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist also nach der BERTHELOTSchen Gleichung wesentlich besser als nach der VAN DER WAALSschen, die  $T_B = 3,375 \cdot T_k$  liefert, während die Messung z. B. für Luft  $T_B = 2,62 \cdot T_k$  ergibt (Tabelle 5).

## 2. Formeln für die Druck- und Volumabhängigkeit der kalorischen Daten nach der Berthelot-Gleichung.

§ 8. Wir können die Gleichung (7,3) auch wie die VAN DER WAALSsche in der Form  $p \cdot V = R \cdot T + B \cdot p$  schreiben, wobei der zweite Virialkoeffizient

$$(8,1) \quad B = \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k} - \frac{54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^2}$$

wird. Diese Beziehung erlaubt eine einfache Berechnung der Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_v$  gemäß der BERTHELOTSchen Gleichung, wobei wir wieder von der Gleichung (6,13)  $(\partial C_v/\partial p)_T = -(2 dB/dT + T \cdot d^2 B/dT^2)$  ausgehen. Durch Differentiation von (8,1) folgt dann  $\partial B/\partial T = 2 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3/128 \cdot p_k \cdot T^3$  und  $\partial^2 B/\partial T^2 = -2 \cdot 3 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3/128 \cdot p_k \cdot T^4$ ; damit wird

$$(8,2) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T &= - \left(2 \frac{dB}{dT} + T \frac{d^2 B}{dT^2}\right) = - \left(\frac{4 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^3} - \frac{6 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^3}\right) \\ &= \frac{54 \cdot R \cdot T_k^3}{64 \cdot p_k \cdot T^3} = 3 \cdot V_k \cdot T_k^2 \cdot T^{-3} \end{aligned} \right.$$

Bei der letzten Umformung ist die Beziehung  $p_k \cdot V_k/R \cdot T_k = 9/32$  benutzt; durch Integration folgt

$$(8,3) \quad C_v - C_{v\infty} = 27 \cdot R \cdot T_k^2 \cdot p/32 \cdot p_k \cdot T^3 = 3 \cdot V_k \cdot p \cdot T_k^2/T^3;$$

bei der Druckerhöhung um 1 Atm. bzw. beim Übergang vom idealen Gaszustand auf den realen bei  $p = 1$  Atm. wird hierin  $p = 1$ .

Die BERTHELOTSche Gleichung liefert also in Übereinstimmung mit der Erfahrung eine endliche Druckabhängigkeit von  $C_v$ , die zumindest qualitativ richtig mit sinkender Temperatur wächst.

Um die entsprechende Druckabhängigkeit von  $C_p$  zu berechnen, benutzen wir die CLAUSIUSsche Beziehung (4,3b)  $(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p$ . Die BERTHELOtsche Gleichung ergibt hier

$$(8,4a) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{2 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^3} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{81 \cdot R \cdot T_k^3}{32 \cdot p_k \cdot T^4}.$$

Damit wird

$$(8,4b) \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = +\frac{81 \cdot R \cdot T_k^3}{32 \cdot p_k \cdot T^3} = 5,03 \cdot \frac{T_k^3}{p_k \cdot T^3} = 9 \cdot V_k \cdot T_k^2 \cdot T^{-3}$$

und man erhält durch Integration

$$(8,5) \quad \begin{cases} C_p = C_{p_0} + 81 \cdot R \cdot T_k^3 \cdot p/32 \cdot p_k \cdot T^3 = C_{p_0} + 5,02 \cdot T_k^3 \cdot p/p_k \cdot T^3 \\ \quad = C_{p_0} + 9 \cdot V_k \cdot T_k^3 \cdot T^{-3} \cdot p. \end{cases}$$

Führt man  $C_p - C_{p_0} = \Delta C_p$  und  $C_v - C_{v_\infty} = \Delta C_v$  ein und beachtet die gleiche Form der Ausdrücke (8,3) und (8,5), so erhält man die praktisch wichtige Beziehung

$$(8,6) \quad \Delta C_p/\Delta C_v = \text{const} = 3;$$

d. h. die Druckabhängigkeit von  $C_v$  sollte bei derselben Temperatur stets ein Drittel derjenigen von  $C_p$  betragen (Tabelle 94).

Durch Kombination der Formeln (8,3) und (8,4) erhält man die Differenz der spezifischen Wärmen  $C_p - C_v$  im realen Gaszustand

$$(8,7) \quad C_p - C_v = R \left(1 + \frac{27 \cdot p}{16 \cdot t^3}\right)$$

die für den idealen Gaszustand wegen  $p=0$  in  $C_p - C_v = R$  übergeht.

Ebenso läßt sich die Druckabhängigkeit der Enthalpie und Entropie berechnen. Für diese gilt (4,4)  $(\partial H/\partial p)_T = V - T(dV/dT)_p$ ; da wir  $(\partial V/\partial T)_p$  schon zur Ermittlung von  $(\partial C_p/\partial p)_T$  ausgerechnet haben, können wir das Ergebnis sofort anschreiben:

$$(8,8) \quad \begin{cases} (\partial H/\partial p)_T = \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k} - \frac{54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^2} - \frac{2 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^2} \\ \quad = \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k} - \frac{3 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{128 \cdot p_k \cdot T^2} = \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k} (1 - 18/t^2). \end{cases}$$

Durch Integration zwischen 0 und  $p$  Atm. folgt dann die Druckzunahme der Enthalpie als

$$(8,9) \quad \Delta H \Big|_0^p = 0,1395 \cdot p \frac{T_k}{p_k} (1 - 18/t^2),$$

und wenn man nicht mit der absoluten Enthalpie, sondern der Enthalpiedifferenz zwischen  $273,16^\circ$  und  $T^\circ$  abs rechnet

$$(8,10) \quad \begin{cases} \left| H_T - H_{273} \right|_0^p = 0,1395 \cdot 18 \cdot \frac{T_k^3}{p_k} p (1/273^2 - 1/T^2) \\ \quad = 0,0000324 \frac{T_k^3}{p_k} p - 0,1395 \frac{T_k^3 p}{T \cdot p_k}. \end{cases}$$

Noch einfacher gestaltet sich die Berechnung der Druckabhängigkeit der Entropie  $S_p$ , bei der wir den idealen Gaszustand bei  $p=1$  Atm. als Normzustand eingeführt hatten; nach (4,2) ist

$$(8,11) \quad (\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -\frac{R}{p} - \frac{2 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k \cdot T^3}$$

und wir erhalten durch Integration zwischen  $p = 0$  und  $p = 1$  Atm.

$$\int_0^1 \frac{\partial S}{\partial p} dp = -R \cdot \ln p \Big|_0^1 - \frac{108 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k \cdot T^3}$$

und ziehen wir hiervon die „Kompressionsentropie“  $R \cdot \ln p \Big|_0^1$  ab, die bei der Verdichtung des unendlich verdünnten Gases auf den (angenommenen) idealen Gaszustand bei  $p = 1$  Atm. auftritt, so erhalten wir als Unterschied der absoluten Entropien des BERTHELOTSchen und des idealen Gases beim Normdruck und der Temperatur  $T$

$$(8,12) \quad (S_{p=1}^{\text{real}} - S_{p=1}^{\text{id}})_T = -1,675 \cdot T_k^3/p_k \cdot T^3 = -\frac{1}{3} \Delta C_p \Big|_0^1 = -\Delta C_v \Big|_0^1.$$

Rechnet man anstatt mit den absoluten Entropien mit deren Änderungen zwischen  $273,16^\circ$  und  $T^\circ$  abs, so wird entsprechend

$$(8,13) \quad \begin{cases} S_{273}^{\text{real}} - S_{273}^{\text{id}} = 1,675 \frac{T_k^3}{p_k} (1/273,16^3 - 1/T^3) = \frac{T_k^3}{p_k} \left( 0,0000008222 \frac{T_k^3}{p_k} \right. \\ \left. - 1,675/T^3 \right) = 0,0000008222 \cdot T_k^3/p_k - \Delta C_v \Big|_0^1 = 0,0000008222 \frac{T_k^3}{p_k} - \frac{1}{3} \Delta C_p \Big|_0^1. \end{cases}$$

Die absolute Entropie eines idealen Gases ändert sich also beim Übergang zum realen Gaszustand nach der BERTHELOTSchen Gleichung umgekehrt wie die spezifische Wärme  $C_v$ .

Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie brauchen wir nicht besonders auszurechnen, da sie wegen  $G = H - T \cdot S$  aus (8,10) und (8,13) additiv zusammengesetzt werden kann.

Technisch wichtiger ist es, das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $\gamma = C_p/C_v$  im realen zum Unterschied vom idealen Gaszustand kennenzulernen, also die Größe  $\Delta \gamma = \frac{C_{p_0} + \Delta C_p}{C_{v_\infty} + \Delta C_v} - \frac{C_{p_0}}{C_{v_\infty}}$ . Dazu formen wir die rechte Seite unter Benutzung von  $C_{p_0} - C_{v_\infty} = R$  und  $\Delta C_p = 3 \Delta C_v$  um:

$$\Delta \gamma = \frac{C_{v_\infty} + R + 3 \Delta C_v}{C_{v_\infty} + \Delta C_v} - \frac{C_{v_\infty} + R}{C_{v_\infty}} = \frac{1 + \frac{R + 3 \Delta C_v}{C_{v_\infty}}}{1 + \Delta C_v/C_{v_\infty}} - 1 - \frac{R}{C_{v_\infty}}.$$

Beachten wir nun, daß  $\Delta C_v/C_{v_\infty}$  eine sehr kleine Größe ist, so können wir nach der Näherungsformel  $1/(1+x) = 1-x$  umformen und erhalten

$$(8,14) \quad \Delta \gamma = 1 + \frac{R + 3 \Delta C_v}{C_{v_\infty}} - \frac{\Delta C_v}{C_{v_\infty}} - 1 - \frac{R}{C_{v_\infty}} = 2 \Delta C_v/C_{v_\infty} = \frac{2 \Delta C_p}{3 \cdot C_{v_\infty}}.$$

Wie wir bei der Ableitung der VAN DER WAALSSchen Gleichung bemerkten, geht die Einführung eines Kohäsionsdruckes auf die Beobachtung zurück, daß sich ein reales Gas bei Druckerniedrigung im allgemeinen abkühlt, während es im idealen Gaszustand mangels Kraftwirkungen zwischen den Molekülen keinen kalorischen Effekt zeigen sollte. Nach (4,8 u. 9) stellt die Messung der Temperaturerniedrigung bei der Entspannung eines Gases eine Möglichkeit dar, seine spezifische Wärme zu ermitteln; hierbei hat man zwischen dem Joule-Thomson-Effekt, der Temperaturänderung infolge Druckänderung bei konstanter Enthalpie  $(\partial T/\partial p)_H$  und dem Joule-Effekt, der Temperaturänderung infolge Volumänderung bei konstantem Energieinhalt  $(\partial T/\partial V)_U$  zu unterscheiden. Im ersten Falle erhalten wir nach (4,9)  $(\partial T/\partial p)_H = \frac{T^2}{C_p} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (V/T)_p$

=  $\{T(\partial V/\partial T) - V\}/C_p$ , und wenn wir hierin die oben (8,4) ausgerechneten Werte für  $V$  und  $(\partial V/\partial T)_p$  nach BERTHELOT einsetzen

$$(8,15) \left\{ \begin{aligned} (\partial T/\partial p)_H &= \frac{1}{C_p} \left\{ \frac{RT}{p} - \frac{2 \cdot 54 \cdot R \cdot T_k^3}{p_k \cdot T_k^2} - \frac{RT}{p} + \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k} - \frac{54 \cdot R \cdot T_k^3}{p_k \cdot T^2} \right\} \\ &= - \frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k \cdot C_p} (1 - 18 \cdot T_k^2/T^2). \end{aligned} \right.$$

Von geringerer praktischer Bedeutung ist der Joule-Effekt,  $(\partial T/\partial V)_U = -\{T(\partial p/\partial T)_v - p\}/C_v$ , dessen Betrag nach BERTHELOTS Gleichung wir daher nur kurz anmerken wollen:

$$(8,16) \quad \Delta T = \Delta p \cdot 27 \cdot R \cdot T_k^3 / 32 \cdot C_v \cdot p_k \cdot T^2$$

falls man als unabhängige Variable anstatt der Volumänderung  $\Delta V$  die leichter meßbare Druckänderung  $\Delta p$  wählt.

Schließlich ist die Abweichung der Dichte  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] eines realen Gases von der idealen Dichte zu berechnen, falls man die Molwärme eines realen Gases nicht auf das ideale Molvolumen beziehen will. Dabei ergibt sich aus der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung

$$(8,17) \quad \left( \frac{d\rho}{dp} \right)_T = \frac{M}{R \cdot T} \left( 1 - \frac{p}{p_k} \cdot \frac{T_k}{T} \cdot \frac{18}{128} (1 - 6 \cdot T_k^2/T^2) \right);$$

die experimentellen Werte der Dichte technischer Gase findet man in Tabelle 95. Im Zusammenhang mit dieser Formel für die Dichte benutzt man für den Ausdehnungskoeffizienten nach (8,4a) den Ausdruck

$$(8,4c) \quad \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{p}{p_k} \cdot \frac{9}{128} \cdot \frac{T_k}{T} \left( 1 - 18 \frac{T_k^2}{T^2} \right) \right)$$

und für den Spannungskoeffizienten

$$(8,18) \quad \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{p}{p_k} \cdot \frac{108}{128} \cdot \frac{T_k^3}{T^3} \right).$$

### 3. Vergleichung der Aussagen der Berthelot-Gleichung mit den vorhandenen Messungen.

Die Gleichungen des vorigen Abschnittes sind benutzt worden, um Tafeln für die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmen  $\Delta C_p$  verschiedener Gase auf Grund der BERTHELOTSchen Gleichung zu berechnen (Tabelle 94); diese Zahlen sollen in Stichproben auf ihre Übereinstimmung mit den vorhandenen zuverlässigsten Messungen untersucht werden.

#### a) Stickstoff.

§ 9. Für  $\text{N}_2$  liegen genaue Isothermenmessungen von BARTLETT und Mitarbeitern<sup>1</sup> für den Temperaturbereich von  $-70^\circ$  bis  $+600^\circ \text{C}$  bis zu Drucken von 1200 Atm. vor, aus denen DEMING und SHUPE<sup>2</sup> ohne Annahme einer bestimmten Zustandsgleichung die  $\Delta C_p = -T(\partial^2 V/\partial T^2)$  abgeleitet haben. Dabei ergaben sich die in Tabelle 7 zusammengefaßten Zahlen für die Druckkorrektur  $\Delta C_p$  [kcal/kmol · Grad], denen die nach BERTHELOT berechneten Werte gemäß Tabelle 94 für 20 und 100 Atm. (eingeklammert) gegenübergestellt sind.

<sup>1</sup> E. P. BARTLETT, H. L. CUPPLES, T. H. TREMEARNE, H. C. HETHERINGTON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 50 (1928) S. 1275; Bd. 52 (1930) S. 1363, 1374. — H. M. KVALNES and V. L. GADDY: J. Amer. chem. Soc. Bd. 53 (1931) S. 394.

<sup>2</sup> W. E. DEMING and L. E. SHUPE: Physic. Rev. Bd. 37 (1931) S. 638.



Tabelle 7. Zunahme der Molwärme des  $N_2$  mit dem Druck  $\Delta C_p$  [kcal/kmol · Grad] nach DEMING und SHUPE; zum Vergleich in der 1. und 6. Zeile dieselbe Druckzunahme nach der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung.

°C Atm.	-70°	-50°	-25°	0°	20°	50°	100°	200°	300°	400°	500°	600°
(20)	0,72	0,55	0,39 <sub>g</sub>	0,29 <sub>g</sub>	0,24	0,18	0,12	0,06	0,03	0,02	0,01 <sub>5</sub>	0,01
20	0,50	0,45	0,36	0,29	0,25	0,19	0,12	0,07	0,05	0,03	0,02	0,01
40	1,12	0,93	0,75	0,60	0,50	0,37	0,24	0,14	0,09	0,07	0,04	0,03
60	1,79	1,43	1,14	0,92	0,75	0,54	0,35	0,21	0,14	0,10	0,06	0,04
80	2,46	1,92	1,53	1,24	0,99	0,71	0,46	0,27	0,18	0,13	0,08	0,05
(100)	3,63	2,74	1,99	1,49	1,20	0,90	0,59	0,29	0,16	0,10	0,07	0,05
100	3,13	2,41	1,90	1,53	1,22	0,86	0,56	0,33	0,22	0,16	0,09	0,06
200	5,17	3,76	2,95	2,34	2,05	1,46	1,01	0,59	0,39	0,28	0,17	0,11
300	5,19	3,85	3,12	2,55	2,32	1,77	1,33	0,79	0,53	0,40	0,24	0,15
400	5,10	3,84	3,02	2,48	2,33	1,88	1,53	0,94	0,64	0,45	0,29	0,19
500	5,04	3,77	2,91	2,37	2,27	1,90	1,63	1,05	0,73	0,51	0,34	0,23
600	5,00	3,72	2,81	2,30	2,22	1,89	1,67	1,15	0,81	0,56	0,38	0,26
800	4,97	3,66	2,72	2,20	2,13	1,83	1,70	1,30	0,91	0,63	0,44	0,31
1000	4,93	3,61	2,66	2,13	2,06	1,78	1,77	1,41	0,98	0,67	0,48	0,33
1100	4,89	3,56	2,62	2,08	2,03	1,76	1,86	1,46	1,00	0,69	0,49	0,34
1200	4,81	3,48	2,53	2,01	1,98	1,74	1,98	1,51	1,02	0,70	0,50	0,35

Dieser Vergleich ist auch zeichnerisch in Abb. 2 durchgeführt, und man erkennt, daß die Berthelot-Gleichung selbst unterhalb von 0° C, wo sie wegen

der hohen Gasdichte ungünstig sein sollte, noch keine großen Fehler ergibt (die Fehler würden noch geringer, wenn man den Vergleich für kleinere Drucke als 20 Atm. durchführen könnte), und daß sie oberhalb von 0° C selbst bis zu Drucken von 100 Atm. als völlig zutreffend anzusehen ist. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß auch die Ableitung der  $\Delta C_p$  aus gemessenen Isothermen mit Fehlern behaftet ist, und daß die erhaltene Größe  $\Delta C_p$  eine Korrekionsgröße ist, die man als einen geringen Bruchteil der gesamten spezifischen Wärme meist nicht sehr genau zu kennen braucht. Neueste Isothermenmessungen an  $N_2$  von MICHELS, WOUTERS und DE BOER<sup>1</sup>

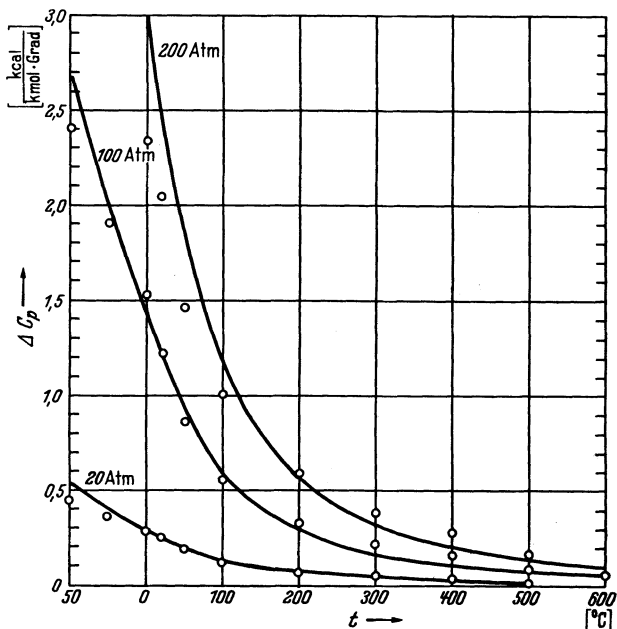


Abb. 2. Isobaren der Druckabhängigkeit  $\Delta C_p = C_p - C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] der spezifischen Wärme des Stickstoffs als Funktion der Temperatur  $t$  [° C]. Die ausgezogenen Kurven sind nach BERTHELOT (vgl. Tabelle 94) berechnet, die Meßpunkte nach DEMING und SHUPE eingetragen.

haben nach Angabe dieser Autoren Werte für  $\Delta C_p$  ergeben, die von den durch DEMING und SHUPE errechneten abweichen; einen zahlenmäßigen Vergleich können wir hier leider nicht durchführen, da MICHELS seine  $\Delta C_p$ -Werte nicht

<sup>1</sup> A. MICHELS, H. WOUTERS u. J. DE BOER: Physica Bd. 3 (1936) S. 585, 597.

Tabelle 8. Zunahme des Druckes  $p$  [Atm.] und der spezifischen Wärme  $\Delta C_v$  [kcal/kmol · Grad] mit der Dichte  $d_A$  (Amagat-Einheiten) nach den Isothermenmessungen von MICHELS, WOUTERS und DE BOER bei 0°, 25°, 50°, 100° und 150° C.

$d_A$	0°		25°		50°		100°		150°	
	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
40	39	0,15	43,5	0,11	48	0,06	55	0,03	64	0,02
80	80	0,26	87,5	0,19	96	0,12	114	0,06	131	0,03
120	119	0,31	133	0,24	147,5	0,17	176	0,08	205	0,03
160	161,5	0,35	183	0,29	203	0,22	245	0,11	286	0,04
200	208	0,40	237,5	0,34	266	0,27	322,5	0,13	379,5	0,06
240	262	0,45	300	0,40	338,5	0,33	413	0,18	486	0,07
280	326	0,49	375	0,45	424	0,38	518	0,23	612	0,10
320	403,5	0,56	466	0,52	575	0,45	646	0,27	762	0,14
360	501	0,63	576	0,59	650	0,51	800	0,33	943	0,17
400	559	0,71	622	0,67	809	0,60	989	0,41	1162	0,22
440	777	0,81	891	0,76	1005	0,68	1217	0,49	1435	0,28
480	981	0,91	1115	0,87	1248	0,78	1515	0,57	1785	0,33
520	1236	1,01	1396	0,97	1560	0,88	1873	0,66	2175	0,40
560	1565	1,13	1755	1,09	1952	1,01	2315	0,75	2685	0,48

veröffentlicht hat, sondern nur die  $\Delta C_v$  (und  $\Delta H$  und  $\Delta S$ ) anführt. Diese  $\Delta C_v$  hat MICHELS als Funktion der Dichte in den dimensionslosen Amagat-Einheiten  $d_A = \bar{d}_p \cdot T / \bar{d}_p = 1, t = 0^\circ$ , d. h. in der durch die Normaldichte dividierten

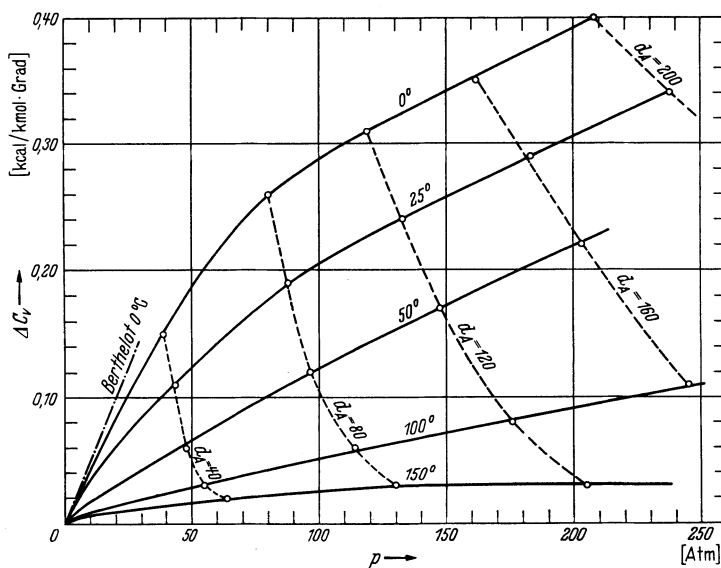


Abb. 3. Isothermen (ausgezogen) und Isobaren (gestrichelt) der Druckabhängigkeit  $\Delta C_v = C_v - C_{v\infty}$  [kcal/kmol · Grad] der spezifischen Wärme  $C_v$  des Stickstoffs nach MICHELS, WOUTER und DE BOER.

Dichte tabelliert; um diese  $\Delta C_v$ -Berechnungen praktisch nutzbar zu machen, haben wir für jeden Wert von  $d_A$  und  $t$  in der folgenden Zahlentafel den zugehörigen Druck berechnet und hinzugefügt. Die graphische Darstellung der  $\Delta C_v$ -Isothermen bei 0°, 25°, 50°, 100° und 150° C (Abb. 3) läßt erkennen, daß die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme bei höheren Drucken langsamer als mit  $p$  ansteigt; bei kleineren Drucken ( $p < 20$  Atm.) läuft die MICHELSSCHE 0°-Isotherme ziemlich genau in die BERTHELOTSche Gerade für

$\Delta C_v = \frac{1}{3} \cdot 5,02 \cdot T_k^{\frac{2}{3}} \cdot p/p_k$  ein. Bei höheren Temperaturen scheinen allerdings die MICHELSSchen  $\Delta C_v$  etwas kleiner als die nach BERTHELOT berechnet zu sein; doch

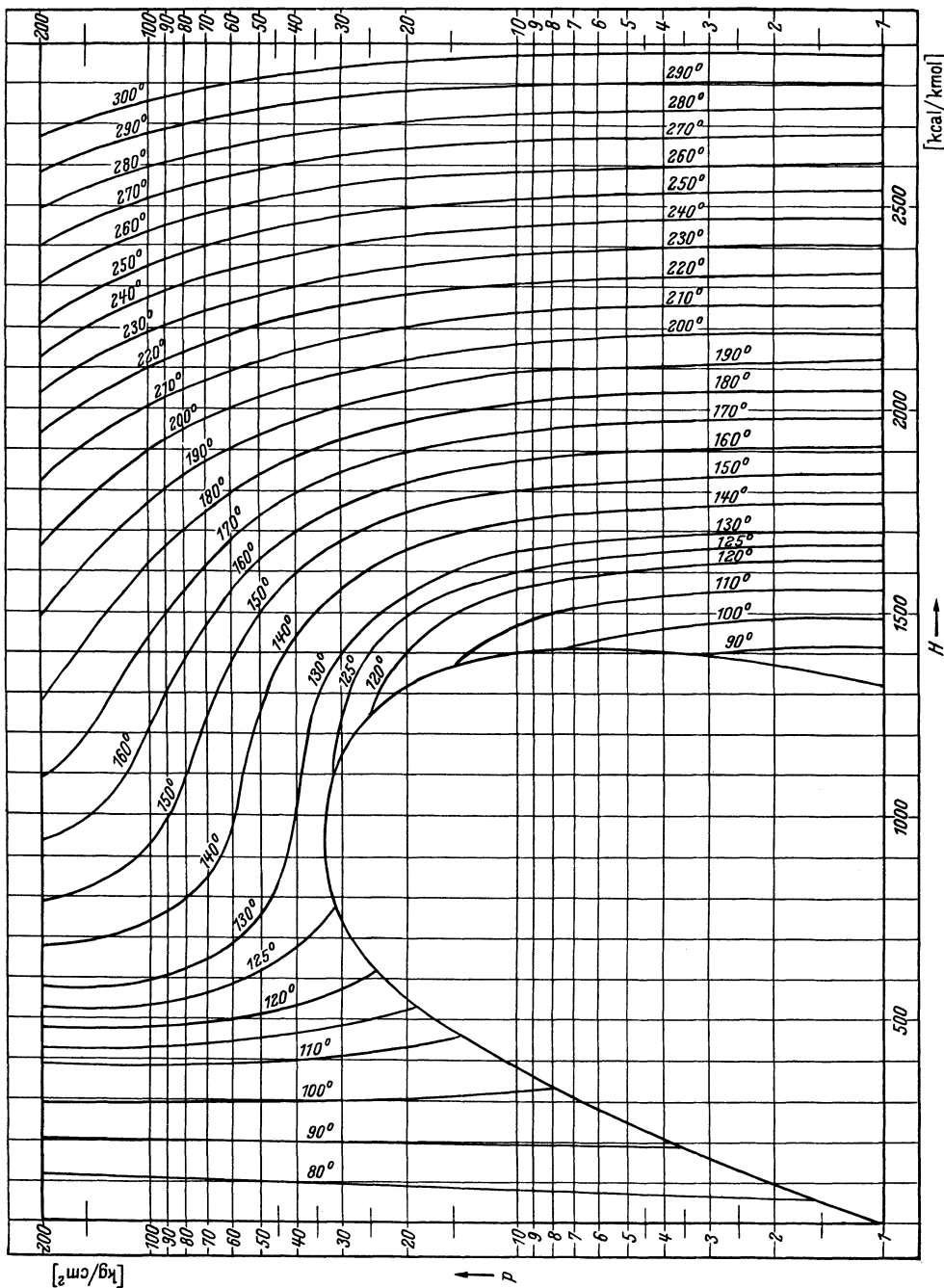


Abb. 4. Isothermen der Enthalpie  $H$  [kcal/kmol] des reinen Stickstoffs als Funktion des Druckes  $p$  [kg/cm<sup>2</sup>]; entworfen von GUSAK auf Grund von Drosselversuchen von ROEBUCK und OSTERBERG sowie GUSAK.

ist hier die Ableitung der  $\Delta C_v$  aus gemessenen  $p \cdot V$ -Isothermen wegen deren geringen Krümmung recht unsicher, wie eigene graphische Berechnungen gelehrt

haben, so daß einstweilen kein Grund vorliegt, an der Brauchbarkeit der die  $\Delta C_p$  des  $N_2$  so befriedigend wiedergebenden BERTHELOTSchen Zustandsgleichung zu zweifeln.

Bei der Unsicherheit der Ableitung der kalorischen Größen aus Messungen der thermischen Zustandsgleichung sind direkte kalorische Messungen von besonderem Wert; solche liegen in den Beobachtungen des Joule-Thomson-Effektes des  $N_2$  von ROEBUCK und OSTERBERG<sup>1</sup> vor, die offenbar mit besonderer Sorgfalt ausgeführt sind; diese Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit den von DEMING und SHUPE abgeleiteten Werten der  $\Delta C_p$  des Stickstoffs. Ein Vergleich mit den MICHELSSchen Zahlen ist nicht ohne weiteres möglich.

Für das Gebiet tieferer Temperaturen und höherer Drucke, in dem die einfache Zustandsgleichung wegen der hohen Gasdichte notwendig versagt, liegen glücklicherweise umfangreiche experimentelle Angaben über die kalorischen Eigenschaften des Stickstoffs vor. Im U. S. Bureau of Mines wurde 1925 auf Grund der Messungen des Joule-Thomson-Effektes ein  $H, p$ -Diagramm für Drucke zwischen 0 und 60 Atm. entworfen, dem KEESOM und HOUTHOFF<sup>2</sup> 1927 ein  $H, S$ - und  $T, S$ -Diagramm auf Grund eigener  $p, V, T$ -Messungen im gleichen Bereich folgen ließen. Eine Fortsetzung dieser Kurven über 60 Atm. bis zu 200 Atm. rührt von GUSAK<sup>3</sup> her, der nach einer von EUCKEN, CLUSIUS und BERGER ausgearbeiteten Methode den isothermen Drosseloeffekt  $\alpha = (\partial H / \partial p)_T$  untersuchte; im Gegensatz zum adiabatischen Joule-Thomson-Effekt wird hier die Temperatur des sich anlässlich der Entspannung sonst abkühlenden Gases durch passende elektrische Heizung gerade konstant gehalten, worauf  $\alpha$  aus der aufgewandten Heizenergie, dem Druckabfall am Drosselventil und der Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden kann. Der Nachteil, daß man hierbei auch die Strömungsgeschwindigkeit bestimmen muß, wird durch die Vorteile weit aufgewogen, daß man mit etwa  $1/100$  der Gasmenge wie beim Joule-Thomson-Effekt auskommt, daß Messungen bei konstanter Temperatur verhältnismäßig genauer ausfallen und daß eine größere Rechenarbeit mit ihren Fehlerquellen fortfällt. Nachdem schon PAVLOV und PIVOVAROVA<sup>4</sup> mangelnde Übereinstimmung zwischen den amerikanischen und den holländischen Diagrammen festgestellt und die Tafel des U.S. Bureau of Mines als die zuverlässigere bezeichnet hatten, konstatierte GUSAK, daß auch seine  $H, p$ -Kurven nicht glatt an diejenigen von KEESOM und HOUTHOFF anschließen. Dagegen besteht gute Übereinstimmung zwischen den amerikanischen Werten von 0 bis 60 Atm. und den GUSAKSchen Kurven für 60 bis 200 Atm., wie es die Abb. 4 erkennen läßt; in ihr sind Isothermen der Enthalpie  $H$  [kcal/kmol] von 80° abs um je 10° bis zu 300° abs steigend als Funktion einer logarithmisch in Atmosphären geteilten Druckskala aufgetragen.

### b) Sauerstoff.

§ 10. Auch für Sauerstoff liegen  $T, S$ - und  $T, H$ -Diagramme für verschiedene Drucke vor, die FR. SCHMIDT<sup>5</sup> nach Sichtung der vorhandenen lückenhaften Meßergebnisse unter Annahme einer eigenen Zustandsgleichung abgeleitet hat, die als eine erweiterte BERTHELOTSche Gleichung anzusehen ist; da man jedoch durch die zweimalige Differentiation einer höchstens mäßig genauen

<sup>1</sup> J. R. ROEBUCK and H. OSTERBERG: *Physic. Rev.* Bd. 48 (1935) S. 450.

<sup>2</sup> W. H. KEESOM and D. J. HOUTHOFF: *Commun. physic. Lab. Univ. Leiden*, Suppl. Nr. 65 c.

<sup>3</sup> I. M. GUSAK: *Physik. Z. Sowj. Un.* Bd. 11 (1937) S. 60.

<sup>4</sup> K. PAVLOV u. A. PIVOVAROVA: *Bulletin Giproazotmash* Nr. 1—2, 1934.

<sup>5</sup> FRITZ SCHMIDT: *Forschg. Ing.-Wes.* Heft 339, 1930.

Zustandsgleichung größere Fehler bei der Berechnung der Druckabhängigkeit der kalorischen Daten begeht, und da die vom Verfasser angenommene lineare Temperaturabhängigkeit von  $C_p$  mit der Erfahrung in Widerspruch steht (vgl. Tabelle 98), soll auf diese Diagramme hier nicht weiter eingegangen werden. Überdies kann das kalorische Verhalten des Sauerstoffs aus der BEATTIE-BRIDGE-MANSCHEN Zustandsgleichung (vgl. § 20) mit den Konstanten der Tabelle 22 bei Bedarf sehr genau berechnet werden; leider sind solche Fälle der Unkenntnis wichtiger neuer thermodynamischer Arbeiten der Physiker in der Technik nicht selten.

c) Luft.

§ 11. Dagegen läßt sich unsere Tabelle 94 für die  $\Delta C_p$  an Luft prüfen, nachdem JAKOB<sup>1</sup> aus den Isothermenmessungen von HOLBORN und OTTO und aus den Beobachtungen am Joule-Thomson-Effekt durch BRADLEY und HALES<sup>2</sup> sowie NOELL<sup>3</sup> die  $\Delta C_p$ ,  $\Delta C_v$  und  $C_p - C_v$  im Temperaturbereich von  $-79,3^\circ$  bis  $+250^\circ C$  für Drucke bis zu 300 Atm. errechnet hat. Nach zweckmäßiger Umrechnung stehen den von JAKOB aus Experimenten abgeleiteten Zahlenwerten bei 50 Atm. folgende Größen nach BERTHELOTS Zustandsgleichung gegenüber:

Tabelle 9. Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme der Luft  $\Delta C_p$  [kcal/kmol · Grad] zwischen  $p = 0$  und  $p = 50$  Atm. nach JAKOB und nach BERTHELOT.

$t^\circ C$	-79,3	-50	0	50	100	150	200	250
JAKOB . . . . .	2,20	1,35	0,78	0,54	0,36	0,24	0,18	0,15
BERTHELOT . . . . .	2,24	1,42	0,77	0,47	0,30	0,21	0,15	0,09

Die gute Übereinstimmung ist unverkennbar; einzelne Abweichungen brauchen nicht unbedingt der Zustandsgleichung zugeschrieben zu werden, sondern können auf den Streuungen der Isothermenmessungen beruhen, die noch vor der Einführung der elektrischen Thermostaten in die Meßtechnik gemacht wurden. Denn ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für die  $\Delta C_p$  bei den tieferen Temperaturen besser als bei den höheren, so stimmen umgekehrt die von JAKOB angegebenen  $C_p - C_v$ -Zahlen bei höheren Temperaturen mit den aus der BERTHELOTSCHEN Zustandsgleichung berechneten Werten besser überein als bei den tieferen, wie die nebenstehende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 10.  $C_p - C_v$  der Luft bei 50 Atm. und verschiedenen Temperaturen nach JAKOB (experimentell) und BERTHELOT (theoretisch) [kcal/kmol · Grad].

$t^\circ C$	-79,3	-50	0	50	100	150	200
JAKOB . . . . .	3,95	3,14	2,59	2,35	2,22	2,15	2,11
BERTHELOT . . . . .	3,48	2,92	2,50	2,31	2,22	2,12	2,09

JAKOBs empirische Gleichung für die spezifische Wärme der trockenen und kohlenäurefreien Luft lautet vollständig:

$$c_p = c'_p + 10^{-12}(273,2 + t) [(-1\,913\,600 + 1\,915\,600 \cdot 10^{-4} \cdot p - 1\,977,5 \cdot 10^{-8} \cdot p^2 - 5,500 \cdot 10^{-12} \cdot p^3) + (20\,662 - 20\,715 \cdot 10^{-4} \cdot p + 52,975 \cdot 10^{-8} \cdot p^2 - 0,019066 \cdot 10^{-12} \cdot p^3) t + (-71,178 + 71,47 \cdot 10^{-4} \cdot p - 0,29649 \cdot 10^{-8} \cdot p^2 + 0,0004448 \cdot 10^{-12} \cdot p^3) t^2];$$

dabei bedeutet  $c_p$  die spezifische Wärme in [kcal/kg · Grad] beim Druck  $p$  [kg/m<sup>2</sup>], d. h. statt eines Druckes von 1 ata = 1 [kg/cm<sup>2</sup>] sind 10000 [kg/m<sup>2</sup>] ein-

<sup>1</sup> M. JAKOB: Z. techn. Physik Bd. 4 (1923) S. 460.  
<sup>2</sup> W. P. BRADLEY and C. F. HALES: Physic. Rev. Bd. 29 (1909) S. 258.  
<sup>3</sup> F. NOELL: Forschg. Ing.-Wes. Nr. 184, 1916.

zusetzen;  $c'_p$  ist die spezifische Wärme bei 10000 [kg/m<sup>2</sup>] = 1 ata, die nach den Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>1</sup> folgendermaßen angesetzt wurde:

Tabelle 11. Spezifische Wärme der Luft  $c'_p$  [kcal/kg·Grad] bei  $p = 1$  nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

$t^\circ\text{C}$	- 79,3	- 50	0	50	59	100	150	200	250
$c'_p$	0,243 <sub>5</sub>	0,242	0,241	0,241	0,241 <sub>5</sub>	0,242	0,243	0,244	0,245

Die Messungen des Joule-Thomson-Effektes der Luft von NOELL, die JAKOB seiner Berechnung zugrunde gelegt hatte, wurden später von HAUSEN<sup>2</sup> in demselben Institut fortgeführt und zur Aufstellung neuer kalorischer Diagramme für Luft ausgewertet. In Amerika sind ähnliche Messungen später von ROEBUCK<sup>3</sup> durchgeführt worden, der in manchen  $p, t$ -Bereichen von den HAUSENSCHEN Zahlenwerten recht verschiedene Ergebnisse erhielt, wie die nachfolgende Gegenüberstellung der von den beiden Forschern gemessenen Joule-Thomson-Koeffizienten  $\mu$  zeigt:

Tabelle 12. Joule-Thomson-Koeffizient  $\mu$  [Grad/Atm.] der Luft nach ROEBUCK und HAUSEN bei verschiedenen Temperaturen [ $^\circ\text{C}$ ] und Drucken [Atm.].

Autor	$p \backslash t^\circ$	- 150	- 140	- 120	- 100	- 75	- 50	- 25	0	25
ROEBUCK..	1	—	0,971	0,707	0,575	0,462	0,376	0,316	0,266	0,227
HAUSEN...	0	—	1,028	0,796	0,642	0,501	0,399	0,327	0,269	0,224
ROEBUCK..	100	+ 0,19	0,044	0,165	0,285	0,287	0,247	0,215	0,178	0,152
HAUSEN...	100	- 0,06	0,015	0,164	0,244	0,166	0,168	0,127	0,086	0,055
ROEBUCK..	200	- 0,28	- 0,018	- 0,013	0,049	0,092	0,110	0,108	0,084	0,073
HAUSEN...	200	- 0,35	- 0,030	- 0,07	0,028	0,075	0,100	0,110	0,095	0,088

ROEBUCK hält die Messungen von NOELL und von HAUSEN für weniger gesichert, da bei ihnen die mögliche Abhängigkeit der Ablesungen von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft, und der Einfluß von Schwankungen mangels selbsttätiger Regelung von Druck und Temperatur nicht berücksichtigt seien; eine Gegenäußerung von HAUSEN scheint nicht vorzuliegen. Im folgenden (Tabelle 13) geben wir die ROEBUCKSche Zusammenstellung für die Abhängigkeit der  $c_p$  von  $p$  und  $t$  wieder, bei der teilweise Ergebnisse von JAKOB mitverwendet wurden.

Tabelle 13.  $c_p$  [kcal/kg·Grad] der Luft nach ROEBUCK bei verschiedenen Temperaturen  $t$  [ $^\circ\text{C}$ ] und Drucken  $p$  [Atm.].

$p \backslash t^\circ$	- 100	- 75	- 50	- 25	0	25	50	75	100	150	200	250	280
1	,2385	,2390	,2394	,2399	,2405	,2410	,2415	,2419	,2424	,2434	,2443	,2453	,2458
20	,2757	,2630	,2556	,2514	,2492	,2487	,2480	,2475	,2470	,2466	,2463	,2468	,2471
60	—	,3184	,2883	,2744	,2656	,2627	,2603	,2581	,2562	,2532	,2512	,2500	,2492
100	—	,3940	,3264	,2979	,2838	,2760	,2717	,2681	,2650	,2602	,2565	,2536	,2519
140	—	,4427	,3561	,3171	,2985	,2873	,2816	,2767	,2725	,2658	,2607	,2566	,2544
180	—	—	,3747	,3317	,3093	,2960	,2898	,2840	,2790	,2707	,2644	,2596	,2569
220	—	—	,3780	,3393	,3183	,3020	,2956	,2893	,2838	,2748	,2678	,2622	,2593

<sup>1</sup> L. HOLBORN, K. SCHEEL, F. HENNING: Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, S. 56. Braunschweig 1919.

<sup>2</sup> H. HAUSEN: Forschg. Ing.-Wes. Nr. 274, 1926.

<sup>3</sup> J. R. ROEBUCK: Proc. Amer. Acad. Bd. 60 (1925) S. 537; Bd. 64 (1930) S. 287.

Wegen der technischen Bedeutung der Luft fügen wir auch noch ROEBUCKS Tafeln für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  (Tabelle 14) und der Kompressibilität  $-\gamma = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  (Tabelle 15) und des spezifischen Volumens in (l/kg) · 10<sup>-3</sup> (Tabelle 16) bei.

Tabelle 14. Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p = \frac{10^3}{v} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  [Grad<sup>-1</sup>] der Luft nach ROEBUCK für verschiedene Temperaturen [°C] und Drucke [Atm.].

$p \backslash t^\circ$	-100	-75	-50	-25	0	25	50	75	100	150	200
1	5,8407	5,0880	4,5081	4,0484	3,6717	3,3630	3,1009	2,8769	2,6833	2,3651	2,1140
20	7,374	5,967	5,041	4,393	3,905	3,528	3,218	2,961	2,743	2,397	2,131
60	—	8,161	6,198	5,073	4,348	3,828	3,428	3,108	2,848	2,450	2,157
100	—	10,30	7,298	5,631	4,681	4,048	3,577	3,213	2,921	2,484	2,169
140	—	10,75	7,514	6,051	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	7,351	5,895	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 15. Kompressibilität  $-\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_t$  [Atm.<sup>-1</sup>] der Luft nach ROEBUCK für verschiedene Temperaturen [°C] und Drucke [Atm.].

$p \backslash t^\circ$	-100	-75	-50	-25	0	25	50	75	100	150	200
1	1,0051	1,0025	1,00179	1,00125	1,00014	1,00030	1,00014	1,00001	1,00018	0,99971	0,99944
20	0,05534	0,05261	0,05151	0,05093	0,05050	0,05024	0,05004	0,04992	0,04982	0,04975	0,04965
60	—	0,01878	0,01764	0,01730	0,01697	0,01680	0,01656	0,01645	0,01638	0,01632	0,01629
100	—	0,01106	0,01123	0,01020	0,01011	0,00996	0,00982	0,00966	0,00961	0,00960	0,01957
140	—	0,00679	0,00690	0,00734	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	0,00485	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 16. Spezifisches Volumen  $v$  [l/kg] der Luft nach ROEBUCK bei verschiedenen Temperaturen  $t^\circ$  [C] und Drucken  $p$  [Atm.].

$p \backslash t^\circ$	-100	-75	-50	-25	0	25	50	75	100	160	200
1	,5014	,5578	,6212	,7007	<sup>1,29,283 = krit. Pt!</sup> 1,2735	,8439	,9150	,9862	1,0574	1,1989	1,3408
20	,02283	,02611	,03017	,03419	,03859	,0420	,04567	,04927	1,05298	1,06025	1,06745
60	—	,00805	,00959	,01114	,01253	,01394	,01524	,01655	1,01779	1,02034	1,02282
100	—	,00450	,00561	,00657	,00751	,00837	,00920	,01005	1,01083	1,01237	1,01392
140	—	,00318	,00395	,00470	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	,00316	,00371	—	—	—	—	—	—	—

Ähnliche Messungen und Berechnungen wie an Luft hat ROEBUCK mit seinen Mitarbeitern auch an Argon<sup>1</sup> und Helium<sup>2</sup> ausgeführt; wegen der geringeren technischen Bedeutung dieser Gase mag hier ein Hinweis auf das Schrifttum ohne ausführliche Wiedergabe der Meßergebnisse genügen.

#### d) Kohlensäure.

§ 12. Statt dessen besprechen wir die umfangreichen Messungen, die sich über Kohlensäure vorfinden. Aus den älteren Messungen und Berechnungen von WORTHING<sup>3</sup> und JOLY hat EUCKEN<sup>4</sup> ein Diagramm entworfen, dessen Kurven

<sup>1</sup> J. R. ROEBUCK and H. OSTERBERG: Physic. Rev. Bd. 46 (1934) S. 785.

<sup>2</sup> J. R. ROEBUCK and H. OSTERBERG: Physic. Rev. Bd. 43 (1933) S. 610; Bd. 45 (1934) S. 332.

<sup>3</sup> A. G. WORTHING: Physic. Rev. Bd. 33 (1911) S. 217.

<sup>4</sup> A. EUCKEN: Energie- und Wärmeinhalt, S. 477. Leipzig 1929.

er wegen der beträchtlichen Streuung der einzelnen Meßpunkte stark glätten mußte. Zu der EUCKENSchen Kurve für  $C_p$  bei 10 Atm. haben wir in Abb. 5 die entsprechenden  $\Delta C_p$ -Werte nach BERTHELOT über der  $C_p$ -Kurve abgetragen; die geringe Differenz verschwindet für  $p \sim 5$  Atm. In Anbetracht dessen daß die Messungen lückenhaft und teilweise sogar einander widersprechend sind, konstatiert man auch hier innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung. Selbst für sehr hohe Drucke wird das thermische Verhalten der  $\text{CO}_2$  ausgezeichnet durch die später behandelte WOHLSche Zustandsgleichung wiedergegeben, wie die Tabelle 21 lehrt. Diese Gleichung geht für geringe Drucke in die BERTHELOTSche über,

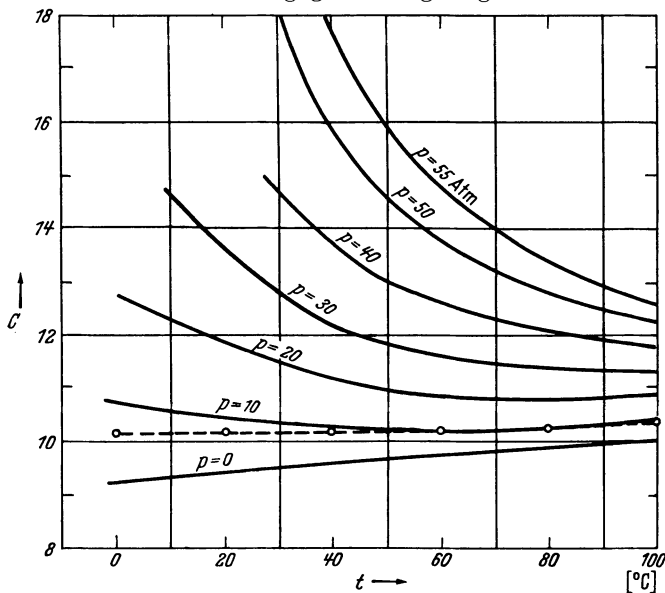


Abb. 5. Isobaren der spezifischen Wärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] der Kohlen- säure in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ausgezogenen Kurven sind von EUCKEN durch Mittelung von Meßresultaten erhalten, die gestrichelte ist nach BERTHELOT berechnet.

A. und C. MICHELS<sup>1</sup> vor, die diese Autoren aus ihren Isothermenmessungen an  $\text{CO}_2$  bis zu 3000 Atm. abgeleitet haben. In der folgenden Tabelle haben wir die  $\Delta C_v$  als Funktion der Amagat-Dichte  $d_A$  zusammengestellt und jeweils die zu  $d_A$  und  $t$  gehörigen Drucke  $p$  errechnet und hinzugefügt. Danach steigen die  $\Delta C_v$  mit dem Druck zunächst zu einem Maximum an, um dann abzufallen und nach Durchschreiten eines Minimums erneut anzuwachsen; der Höchstwert von  $\Delta C_v$  wird für alle Temperaturen bei derselben Dichte  $d_A = 226,7$  erreicht, die bemerkenswerterweise mit der kritischen Dichte übereinstimmt. Solche  $C$ -Maxima scheinen allgemein dicht oberhalb der kritischen Temperatur aufzutreten (z. B. bei He nach KEESOM<sup>2</sup>, bei  $\text{CH}_4$  nach EUCKEN<sup>3</sup>, bei  $\text{H}_2\text{O}$  nach JAKOB<sup>4</sup>, bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  nach MICHELS und NEDERBRAGT<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> A. and C. MICHELS: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 153 (1935) S. 201, 214; Bd. 160 (1937) S. 376.

<sup>2</sup> W. H. KEESOM: Commun. physic. Labor. Leiden Nr. 88.

<sup>3</sup> A. EUCKEN: Physik. Z. Bd. 35 (1937) S. 708, 954.

<sup>4</sup> M. JAKOB: Physik. Z. Bd. 36 (1935) S. 413. (Die Entdeckung der Phasenumwandlung 3. Art wird hier irrtümlicherweise EHRENFEST zugeschrieben; bei der zahlenmäßigen Anwendung der Gleichgewichtsformeln von JUSTI und v. LAUE ist ebenfalls ein Irrtum unterlaufen.)

<sup>5</sup> A. MICHELS u. G. W. NEDERBRAGT: Physica Bd. 3 (1936) S. 569.

deren kritischer Koeffizient  $s = 3,55$  hinreichend genau mit dem Meßwert 3,49 (Tabelle 5) übereinstimmt. Wenn die  $\Delta C_p$  der  $\text{CO}_2$  schon bei Drucken von etwa 10 Atm. nicht mehr linear mit  $p$  anwachsen, so äußert sich hierin der Umstand, daß wir die Prüfung bei niedrigeren reduzierten Temperaturen und demgemäß höheren Dichten vornehmen als vorher etwa beim Stickstoff.

Für die Druckabhängigkeit von  $C_v$  hat EUCKEN ebenfalls Kurven nach den Versuchen von WORTHING und JOLY gezeichnet, jedoch liegen inzwischen neue genauere Werte von



bei Luft nach HAUSEN<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung ist von JUSTI und von LAUE<sup>2)</sup> thermodynamisch erklärt und als „Umwandlung 3. Art“ beschrieben worden; während nämlich bei den gewöhnlichen Umwandlungen („Umwandlungen 1. Art“) beim Schmelzen, Verdampfen, Umkristallisieren) die ersten Abgeleiteten der freien Enthalpie  $\partial G/\partial T = -S$  und  $\partial G/\partial p = V$  miteinander das Gleichgewicht bestimmen, kann man diese Umwandlungen so beschreiben, als ob erst die dritten Abgeleiteten  $\partial^3 G/\partial T^3$ ,  $\partial^3 G/\partial p^3$ ,  $\partial^3 G/\partial T^2 \partial p$  usw. die Gleichgewichtskurve festlegen. Es kann kein Zweifel daran bestehen, daß auch oberhalb des kritischen Punktes noch zwei verschiedene Arten von Molekülen bestehen, die durch diese C-Buckel ihre Umwandlung von der Tieftemperaturform in die Hochtemperaturform oder umgekehrt anzeigen. Die weitere Erörterung dieser Fragen dürfte hier zu weit führen, weshalb auf die einschlägigen Abhandlungen von JUSTI und von LAUE verwiesen sei. Wir stellen lediglich noch fest, daß die MICHELSSche  $\Delta C_v$ -Isotherme für 0° C bei kleinen Drucken mit der BERTHELOTSchen Geraden  $\Delta C_v = \frac{1}{3} \Delta C_p = 0,021 \cdot p$  bei 40° und  $= 0,019 \cdot p$  bei 50° C zusammenzufallen zu scheint, so daß man bei Anwendung dieser Zustandsgleichung auch bei CO<sub>2</sub> keine großen Fehler begehen dürfte.

Bei Kohlensäure liegen außer diesen Messungen auch Beobachtungen über den Joule-Thomson-Effekt vor, die uns eine weitere Prüfmöglichkeit für die Berthelot-Gleichung bieten. Setzen wir in unserer Gl. (8,15)  $T_k = 304^\circ$  abs,  $p_k = 73$  Atm.,  $T = 273^\circ$  abs und  $C_p = 8,61$  kcal/kmol · Grad, so erhalten wir für die Temperaturerniedrigung bei der Entspannung der Kohlensäure um 1 Atm. ( $\Delta p = 1$ ) bei 0° C

$$\Delta T = -\frac{9 \cdot R \cdot T_k}{128 \cdot p_k \cdot C_p} \left(1 - 18 \frac{T_k^2}{T^2}\right) \Delta p = -\frac{9 \cdot 1,986 \cdot 304}{128 \cdot 73 \cdot 8,61} \left(1 - 18 \frac{304^2}{273^2}\right) = -1,44^\circ,$$

während der Versuch  $-1,46^\circ$  ergeben hat; die Differenz beträgt also noch nicht 2% und bleibt damit innerhalb der Meßfehler.

Tabelle 17. Abhängigkeit der spezifischen Wärme  $\Delta C_v$  [kcal/kmol · Grad] der CO<sub>2</sub> von der Dichte  $d_A$  und dem Druck  $p$  [Atm.] bei 40°, 50°, 100° C nach Messungen von C. und A. MICHELSS.

$d_A$ \ $t^\circ\text{C}$	40°		50°		100°	
	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$	$p$	$\Delta C_v$
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00
50	44,8	1,39	47	1,18	58,7	0,45
100	68,9	2,91	74,6	2,33	102,2	0,91
150	80,4	4,43	89,8	3,25	136,3	1,26
200	85,7	5,47	99,1	3,75	167,5	1,46
225	87,5	5,58	103,0	3,82	—	—
250	89,2	5,42	107,1	3,78	202,1	1,52
300	94,8	4,59	118,7	3,47	248,3	1,48
350	110,6	3,75	143,3	3,06	320,3	1,42
400	159,0	3,21	204,8	2,80	453,5	1,43

### e) Ammoniak.

§ 13. Wesentlich schlechter wird die Übereinstimmung zwischen den nach BERTHELOT berechneten und den experimentell bestimmten Größen, wenn entgegen den Voraussetzungen der Zustandstheorie die Moleküle selber bei einer Zustandsänderung nicht unverändert bleiben; dieser Fall ist besonders dann gegeben, wenn sich bei Drucksteigerung oder Temperaturerniedrigung Doppelmoleküle bilden („Assoziation“ oder „Polymerisation“), wie bei dem technisch so wichtigen Wasserdampf und Ammoniak, kenntlich an dem anomal großen Wert des kritischen Koeffizienten  $s$  (vgl. Tabelle 5). Glücklicherweise sind aber gerade diese beiden Stoffe besser als alle anderen Dämpfe und Gase durchforscht; die

<sup>1)</sup> H. HAUSEN: Forschg. Ing.-Wes. Heft 247.

<sup>2)</sup> E. JUSTI u. M. v. LAUE: Physik. Z. Bd. 35 (1934) S. 945; vgl. auch R. PLANCK: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 7 (1936) S. 961.

gemessenen Beziehungen zwischen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  reichen zur Aufstellung einer genauen empirischen Zustandsgleichung aus, die für Ammoniakdampf nach den Messungen und Berechnungen von OSBORNE, STIMSON, SLIGH und CRAGOE<sup>1</sup> die Form annimmt

$$(13,1) \quad v = \frac{R \cdot T}{p} - \frac{A}{T^3} - \frac{B \cdot p + C}{T^{11}} - \frac{D \cdot p^5}{T^{19}} - E + T \cdot f(p)$$

wobei  $p$  in [m Hg],  $v$  in [cm<sup>3</sup>/g] ausgedrückt ist und die Konstanten mit  $R = 4,8197$ ;  $A = 3,40645 \cdot 10^8$ ;  $B = 3,282 \cdot 10^{26}$ ;  $C = 3,6934 \cdot 10^{26}$ ;  $D = 7,1166 \cdot 10^{40}$  und  $E = 2,600$  anzusetzen sind;  $f(p)$  wird  $= (5955,6 - 528,45 \cdot p + 24,589 \cdot p^2 - 0,3538 \cdot p^3) \cdot 10^{-6}$ . Dann erhält man

$$(13,2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta C_p = C_p - C_{p_0} = -T \cdot (\partial^2 V / \partial T^2)_p \Delta p \\ = \frac{5,45 \cdot p \cdot 10^8}{T^4} + \frac{p(5,5 + 3,8) \cdot 10^{27}}{T^{12}} + \frac{2,37 \cdot p^6 \cdot 10^{42}}{T^{20}} \end{array} \right.$$

wobei  $p$  zur Umrechnung von [m Hg] auf [Atm.] nach Tabelle 1 mit 1,3158 und  $\Delta C_p$  zur Umrechnung von [Joule/g] in [kcal/kmol] nach Tabelle 2 mit 17,034/4,1873 = 4,065 zu multiplizieren ist. Bei kleinen Drucken, für die das dritte Glied in (13,1) zu vernachlässigen ist, erhält man dann folgenden Vergleich für die  $\Delta C_p$  zwischen 0 und 1 Atm. nach BERTHELOT einerseits und den amerikanischen Forschern andererseits:

Tabelle 18a. Druckabhängigkeit der Molwärme  $\Delta C_p$  des NH<sub>3</sub> zwischen 0 und 1 Atm.

$t^\circ \text{C}$	0	50	100	150	
BERTHELOT . . . .	0,147	0,089	0,058	0,040	} [kcal/kmol · Grad]
OSBORNE . . . .	0,271	0,104	0,053	0,031	

Tabelle 18b. Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme des Ammoniaks zwischen  $t = -30^\circ$  bis  $+150^\circ \text{C}$  und Drucken von 1 bis 20 int. Atm. Zu den Temperaturen  $t_s$  [ $^\circ \text{C}$ ] und die  $C_{p_s}$  für die Sättigungstemperatur aufgetragen.

$t^\circ \text{C}$	$p$ $t_s$ $C_{p_s}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		-33,35° 9,52 <sub>7</sub>	-18,57° 10,11 <sub>0</sub>	-8,91° 10,58 <sub>8</sub>	-1,54° 10,99 <sub>9</sub>	4,50° 11,37 <sub>2</sub>	9,67° 11,71 <sub>4</sub>	14,21° 12,03 <sub>5</sub>	18,27° 12,33 <sub>6</sub>	21,96° 12,62 <sub>4</sub>
-30	8,22 <sub>6</sub>	1,16 <sub>5</sub>								
-20	8,27 <sub>2</sub>	0,83 <sub>1</sub>								
-10	8,32 <sub>1</sub>	0,61 <sub>7</sub>	1,39 <sub>5</sub>							
0	8,37 <sub>6</sub>	0,47 <sub>2</sub>	1,04 <sub>8</sub>	1,72 <sub>7</sub>	2,51 <sub>3</sub>					
10	8,43 <sub>2</sub>	0,37 <sub>1</sub>	0,81 <sub>1</sub>	1,31 <sub>8</sub>	1,89 <sub>4</sub>	2,53 <sub>8</sub>	3,25 <sub>3</sub>			
20	8,49 <sub>1</sub>	0,30 <sub>0</sub>	0,64 <sub>8</sub>	1,03 <sub>6</sub>	1,47 <sub>0</sub>	1,98 <sub>4</sub>	2,47 <sub>5</sub>	3,04 <sub>3</sub>	3,67 <sub>4</sub>	
30	8,55 <sub>3</sub>	0,24 <sub>9</sub>	0,52 <sub>6</sub>	0,83 <sub>3</sub>	1,17 <sub>0</sub>	1,53 <sub>8</sub>	1,93 <sub>7</sub>	2,36 <sub>6</sub>	2,82 <sub>9</sub>	3,32 <sub>4</sub>
40	8,61 <sub>6</sub>	0,21 <sub>0</sub>	0,39 <sub>9</sub>	0,68 <sub>6</sub>	0,95 <sub>6</sub>	1,24 <sub>3</sub>	1,55 <sub>3</sub>	1,88 <sub>4</sub>	2,23 <sub>7</sub>	2,61 <sub>3</sub>
50	8,68 <sub>2</sub>	0,17 <sub>7</sub>	0,36 <sub>8</sub>	0,57 <sub>4</sub>	0,79 <sub>2</sub>	1,02 <sub>5</sub>	1,27 <sub>1</sub>	1,53 <sub>3</sub>	1,80 <sub>7</sub>	2,09 <sub>9</sub>
60	8,75 <sub>0</sub>	0,15 <sub>3</sub>	0,31 <sub>5</sub>	0,48 <sub>7</sub>	0,66 <sub>8</sub>	0,85 <sub>9</sub>	1,06 <sub>6</sub>	1,27 <sub>1</sub>	1,49 <sub>0</sub>	1,72 <sub>2</sub>
70	8,82 <sub>0</sub>	0,13 <sub>3</sub>	0,27 <sub>3</sub>	0,41 <sub>7</sub>	0,57 <sub>1</sub>	0,73 <sub>1</sub>	0,89 <sub>6</sub>	1,07 <sub>0</sub>	1,25 <sub>0</sub>	1,43 <sub>8</sub>
80	8,89 <sub>2</sub>	0,11 <sub>6</sub>	0,23 <sub>7</sub>	0,36 <sub>1</sub>	0,49 <sub>4</sub>	0,62 <sub>9</sub>	0,76 <sub>8</sub>	0,91 <sub>3</sub>	1,06 <sub>3</sub>	1,21 <sub>8</sub>
90	8,96 <sub>3</sub>	0,10 <sub>4</sub>	0,21 <sub>0</sub>	0,31 <sub>9</sub>	0,43 <sub>1</sub>	0,54 <sub>7</sub>	0,66 <sub>8</sub>	0,79 <sub>0</sub>	0,91 <sub>6</sub>	1,04 <sub>6</sub>
100	9,03 <sub>8</sub>	0,09 <sub>0</sub>	0,18 <sub>4</sub>	0,27 <sub>9</sub>	0,37 <sub>8</sub>	0,47 <sub>9</sub>	0,58 <sub>3</sub>	0,68 <sub>8</sub>	0,79 <sub>7</sub>	0,90 <sub>8</sub>
110	9,11 <sub>3</sub>	0,08 <sub>0</sub>	0,16 <sub>4</sub>	0,24 <sub>9</sub>	0,33 <sub>6</sub>	0,42 <sub>2</sub>	0,51 <sub>3</sub>	0,60 <sub>5</sub>	0,69 <sub>8</sub>	0,79 <sub>5</sub>
120	9,18 <sub>8</sub>	0,07 <sub>3</sub>	0,14 <sub>8</sub>	0,22 <sub>3</sub>	0,30 <sub>0</sub>	0,37 <sub>8</sub>	0,46 <sub>7</sub>	0,53 <sub>8</sub>	0,62 <sub>0</sub>	0,70 <sub>4</sub>
130	9,26 <sub>6</sub>	0,06 <sub>5</sub>	0,13 <sub>1</sub>	0,19 <sub>9</sub>	0,26 <sub>7</sub>	0,33 <sub>6</sub>	0,40 <sub>7</sub>	0,47 <sub>9</sub>	0,55 <sub>0</sub>	0,62 <sub>3</sub>
140	9,34 <sub>5</sub>	0,05 <sub>8</sub>	0,11 <sub>8</sub>	0,17 <sub>9</sub>	0,24 <sub>0</sub>	0,30 <sub>1</sub>	0,36 <sub>5</sub>	0,42 <sub>8</sub>	0,49 <sub>2</sub>	0,55 <sub>7</sub>
150	9,42 <sub>3</sub>	0,05 <sub>3</sub>	0,10 <sub>7</sub>	0,16 <sub>2</sub>	0,21 <sub>8</sub>	0,27 <sub>3</sub>	0,32 <sub>9</sub>	0,38 <sub>7</sub>	0,44 <sub>3</sub>	0,50 <sub>1</sub>

<sup>1</sup> N. S. OSBORNE, H. F. STIMSON, T. S. SLIGH and C. S. CRAGOE: Sci. Pap. Bur. Stand. Bd. 20 (1925) S. 65.

Die Übereinstimmung ist allgemein schlecht und bei 100° C nur deshalb leidlich, weil die OSBORNESche Kurve hier (bei etwa 90°) die BERTHELOTSche schneidet; nach BERTHELOT sollte ja  $\Delta C_p$  mit  $T^{-3}$  wachsen, während in der OSBORNESchen Gleichung wesentlich  $T^{-4}$  auftritt. Infolge dieses abweichenden Temperaturgesetzes trifft natürlich auch die Regel, daß  $\Delta C_v = \frac{1}{3} \Delta C_p$  ist, nicht zu, vielmehr sollte hier nach den unten angegebenen Formeln etwa das Verhältnis  $\frac{1}{2}$  auftreten. Man kann die empirische Zustandsgleichung für Ammoniak

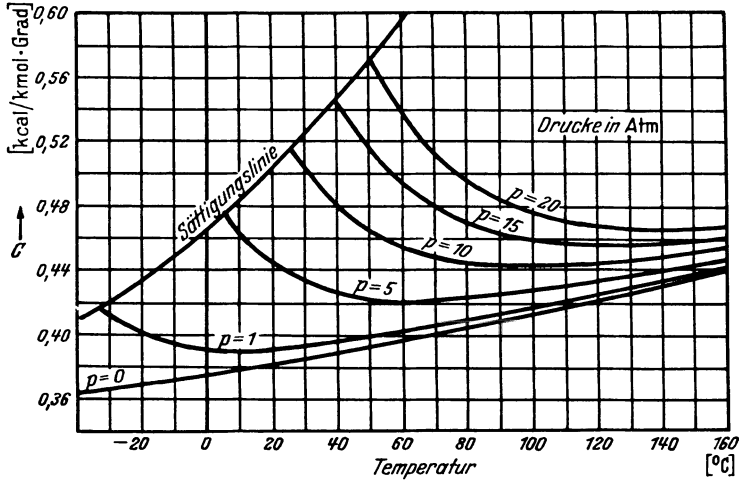


Abb. 6. Isobaren der spezifischen Wärme  $c_p$  [kcal/kg · Grad] des Ammoniaks, nach den Messungen von OSBORNE und Mitarbeitern errechnet von ECKEN.

$\Delta C_p = C_p - C_{p_0}$  in kcal je kg Molekulargewicht ( $M = 17,03_4$ ) für Temperaturen runden Temperaturen sind ferner die  $C_{p_0}$ , zu den Drucken die Sättigungs-Berechnet nach OSBORNE, STIMSON, SLIGH und CRAGOE (vgl. auch Tabelle 108).

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
25,34°	28,47°	31,40°	34,15°	36,74°	39,19°	41,52°	43,75°	45,88°	47,92°	49,89°
12,90 <sub>3</sub>	13,17 <sub>4</sub>	13,44 <sub>6</sub>	13,70 <sub>2</sub>	13,96 <sub>6</sub>	14,23 <sub>2</sub>	14,50 <sub>1</sub>	14,77 <sub>6</sub>	15,05 <sub>4</sub>	15,34 <sub>6</sub>	15,64 <sub>7</sub>
3,86 <sub>3</sub>	4,44 <sub>2</sub>	3,89 <sub>7</sub>	4,38 <sub>8</sub>	4,91 <sub>9</sub>	5,49 <sub>9</sub>					
3,01 <sub>2</sub>	3,43 <sub>9</sub>									
2,40 <sub>7</sub>	2,73 <sub>1</sub>	3,07 <sub>5</sub>	3,44 <sub>1</sub>	3,82 <sub>9</sub>	4,24 <sub>7</sub>	4,69 <sub>5</sub>	5,18 <sub>3</sub>	5,71 <sub>5</sub>	6,29 <sub>9</sub>	6,94 <sub>3</sub>
1,96 <sub>4</sub>	2,21 <sub>8</sub>	2,48 <sub>4</sub>	2,76 <sub>3</sub>	3,05 <sub>3</sub>	3,36 <sub>9</sub>	3,70 <sub>1</sub>	4,05 <sub>8</sub>	4,43 <sub>8</sub>	4,68 <sub>5</sub>	5,29 <sub>3</sub>
1,63 <sub>2</sub>	1,82 <sub>8</sub>	2,04 <sub>6</sub>	2,26 <sub>6</sub>	2,49 <sub>6</sub>	2,73 <sub>6</sub>	2,98 <sub>9</sub>	3,25 <sub>7</sub>	3,53 <sub>8</sub>	3,83 <sub>9</sub>	4,16 <sub>1</sub>
1,37 <sub>8</sub>	1,54 <sub>3</sub>	1,17 <sub>5</sub>	1,89 <sub>1</sub>	2,07 <sub>5</sub>	2,26 <sub>6</sub>	2,40 <sub>5</sub>	2,67 <sub>3</sub>	2,88 <sub>9</sub>	3,11 <sub>9</sub>	3,35 <sub>9</sub>
1,18 <sub>0</sub>	1,31 <sub>8</sub>	1,46 <sub>0</sub>	1,60 <sub>5</sub>	1,75 <sub>5</sub>	1,91 <sub>0</sub>	2,07 <sub>0</sub>	2,23 <sub>5</sub>	2,40 <sub>7</sub>	2,58 <sub>7</sub>	2,77 <sub>3</sub>
1,02 <sub>0</sub>	1,13 <sub>8</sub>	1,25 <sub>5</sub>	1,37 <sub>8</sub>	1,50 <sub>2</sub>	1,69 <sub>0</sub>	1,76 <sub>5</sub>	1,89 <sub>8</sub>	2,03 <sub>7</sub>	2,18 <sub>2</sub>	2,33 <sub>0</sub>
0,89 <sub>3</sub>	0,99 <sub>1</sub>	1,09 <sub>4</sub>	1,19 <sub>8</sub>	1,30 <sub>1</sub>	1,41 <sub>0</sub>	1,51 <sub>9</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,74 <sub>8</sub>	1,86 <sub>7</sub>	1,99 <sub>0</sub>
0,78 <sub>7</sub>	0,87 <sub>4</sub>	0,96 <sub>1</sub>	1,05 <sub>1</sub>	1,14 <sub>1</sub>	1,23 <sub>8</sub>	1,32 <sub>7</sub>	1,42 <sub>2</sub>	1,51 <sub>9</sub>	1,62 <sub>0</sub>	1,72 <sub>0</sub>
0,69 <sub>8</sub>	0,77 <sub>3</sub>	0,85 <sub>0</sub>	0,92 <sub>7</sub>	1,00 <sub>5</sub>	1,08 <sub>5</sub>	1,16 <sub>5</sub>	1,24 <sub>7</sub>	1,33 <sub>2</sub>	1,41 <sub>8</sub>	1,40 <sub>0</sub>
0,62 <sub>3</sub>	0,69 <sub>0</sub>	0,75 <sub>6</sub>	0,82 <sub>4</sub>	0,89 <sub>1</sub>	0,96 <sub>2</sub>	1,03 <sub>4</sub>	1,10 <sub>4</sub>	1,17 <sub>7</sub>	1,25 <sub>0</sub>	1,32 <sub>4</sub>
0,55 <sub>9</sub>	0,61 <sub>8</sub>	0,67 <sub>8</sub>	0,73 <sub>8</sub>	0,79 <sub>9</sub>	0,86 <sub>0</sub>	0,92 <sub>2</sub>	0,98 <sub>8</sub>	1,04 <sub>8</sub>	1,11 <sub>2</sub>	1,17 <sub>7</sub>

leicht nach  $p$  auflösen und dann nach  $T$  differenzieren, wodurch man  $\Delta C_v = T \cdot \int_{\infty}^v (\partial^2 p / \partial T^2)_v dV$  erhält. Auf diese Weise hat EUCKEN<sup>1</sup> ein Diagramm für die Isobaren der spezifischen Wärme  $C_p = C_{v_{\infty}} + \Delta C_v$  des  $\text{NH}_3$  erhalten (Abb. 6). Für  $\Delta C_p$  im Bereich von  $-30^\circ$  bis  $+150^\circ \text{ C}$  bis zu Höchstdrucken von 20 Atm. haben wir selbst nach (13,2) die Tabelle 18 b berechnet, der in der 2. Spalte die  $C_{p_0}$  eingefügt sind, durch deren Addition man  $C_p = C_{p_0} + \Delta C_p$  erhält.

### f) Wasserdampf.

§ 14. Noch umfangreichere Messungen und Berechnungen als für  $\text{NH}_3$  liegen für Wasserdampf vor; da diese gleichzeitig von WE. KOCH<sup>2</sup> ausführlich dargestellt werden, genügt hier eine kürzere Behandlung.

Nach WE. KOCH, der die gesamten deutschen, englischen, amerikanischen und tschechischen Präzisionsmessungen verwertet hat, gilt für Wasserdampf

$$(14,1) \quad v = \frac{R \cdot T}{p} - \frac{A}{(T/100^\circ)^{2,82}} - p^2 \left[ \frac{B}{(T/100^\circ)^{14}} + \frac{C}{(T/100^\circ)^{31,6}} \right]$$

wobei  $R = 47,06$  [m · kg/kg · Grad];  $A = 0,9172$  [m<sup>3</sup>/kg];  $B = 1,3088 \cdot 10^{-4}$  [m<sup>7</sup>/kg<sup>3</sup>];  $C = 4,379 \cdot 10^7$  [m<sup>7</sup>/kg<sup>3</sup>];  $[p] = [\text{kg}/\text{m}^2]$ ;  $[v] = [\text{m}^3/\text{kg}]$  zu setzen ist. Bei hohen Drucken in Sättigungsnähe werden mit der Annäherung an den kritischen Punkt die Abweichungen von den Richtwerten der Internationalen Dampftafelkonferenz (vgl. § 1) größer als die Toleranzen, da eine in  $v$  lineare Zustandsgleichung im kritischen Gebiet versagen muß. In diesem Gebiet wurden experimentelle Korrekturen angebracht.

Im übrigen ergibt sich aus dieser Zustandsgleichung für die Enthalpie [kcal/kg · Grad]

$$(14,2) \quad i = i_0 - D \frac{p}{(T/100^\circ)^{2,82}} - p^3 \left[ \frac{E}{(T/100^\circ)^{14}} + \frac{F}{(T/100^\circ)^{31,6}} \right]$$

wobei  $i_0$  die Enthalpie beim Druck  $p=0$  bedeutet und sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit den unten abgeleiteten spektroskopischen Zahlenwerten zu  $i_0 = G + H \cdot T/100^\circ - J(T/100^\circ)^2 + K(T/100^\circ)^3$  ergibt; dabei ist  $G = 474,89$  [kcal/kg],  $H = 45,493$  [kcal/kg],  $J = 0,45757$  [kcal/kg] und  $K = 7,17 \cdot 10^{-2}$  [kcal/kg].

Durch Differentiation von  $i$  bzw.  $i_0$  nach  $T$  erhält man die spezifischen Wärmen  $c_p$  bzw.  $c_{p_0}$ ; die geglätteten Werte sind in Abb. 7 graphisch dargestellt. Für die Entropie ergibt sich aus der KOCHSchen Zustandsgleichung:

$$(14,3) \quad s = s_0 - L \cdot \ln(p/\text{kg}/\text{m}^2) - M \cdot p/(T/100^\circ)^{3,82} - p^3 \left[ \frac{N}{(T/100^\circ)^{15}} + \frac{O}{(T/100^\circ)^{32,6}} \right]$$

wobei

$$L = 0,110213 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}} \right]; \quad M = 6,0575 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \right]; \quad N = 1,43041 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \right)^3 \right] \quad \text{und} \quad O = 1,08024 \cdot 10^4 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \right)^3 \right]$$

zu setzen ist. Die Entropie  $s_0$  [kcal/kg · Grad] wurde mit  $s_0 = Q + S \cdot \ln(T/100^\circ) - U(T/100^\circ) + V(T/100^\circ)^2$  angesetzt und die Konstante  $Q$  so gewählt, daß die Gleichung für  $s$  den Wert  $s''$  für gesättigten Dampf bei  $0^\circ \text{ C}$  richtig wiedergibt.

<sup>1</sup> A. EUCKEN: Energie- und Wärmehalt, S. 471, Abb. 147. Leipzig 1929.

<sup>2</sup> WE. KOCH: VDI-Wasserdampftafeln. Berlin 1937. Vgl. auch M. KNOBLAUCH, E. RAISCH u. H. HAUSEN: Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. München und Berlin 1923.

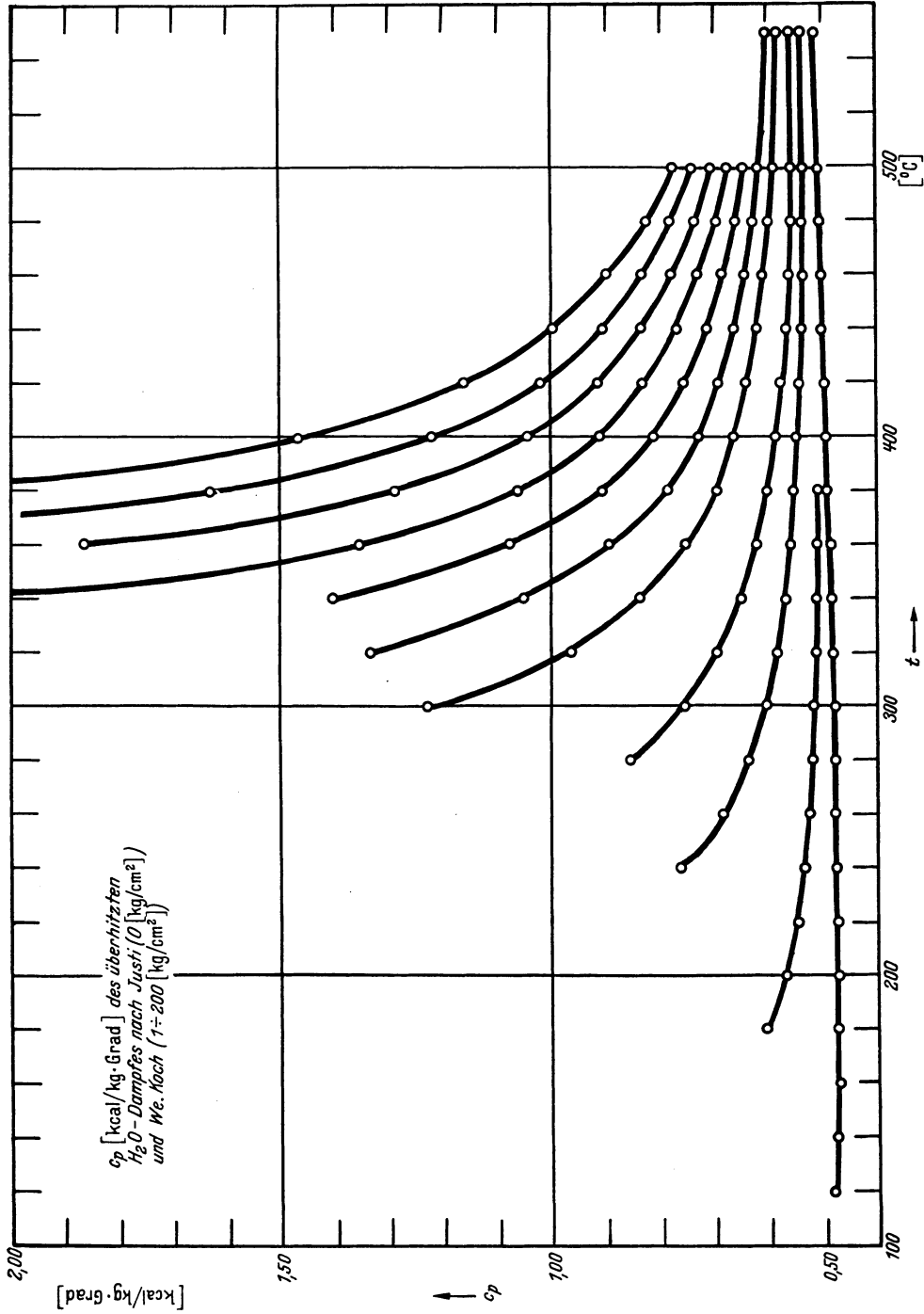


Abb. 7. Isobaren der spezifischen Wärme  $c_p$  [kcal/kg · Grad] des überhitzten Wasserdampfes in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  [° C]. Unterste Kurve für  $p = 0$  [Atm.] statistisch berechnet (Tabelle 105); die darüber liegenden Kurven für 30, 50, 80, 100, 120, 140, 160, 180 und 200 [ata] sind aus der Formel (14,2) von WE. KOCH abgeleitet.

Dadurch erhält man folgende Zahlenwerte:  $Q = 2,20157$  [kcal/kg · Grad];  $S = 0,45493$  [kcal/kg · Grad];  $U = 9,1513 \cdot 10^{-3}$  [kcal/kg · Grad] und  $V = 1,0755 \cdot 10^{-3}$  [kcal/kg · Grad].

Tabelle 19. Spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes  $c_p$  [kcal/kg·Grad] zwischen 100° und 550° C bei Drucken bis zu 200 kg/cm<sup>2</sup> nach W.E. KOCH (vgl. Tabelle 105).

t° C	p [kg/cm <sup>2</sup> ]	1	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180	200
100		0,487														
120		0,480														
140		0,474														
160		0,471	0,537													
180		0,470	0,520	0,603												
200		0,470	0,508	0,569												
220		0,470	0,498	0,546	0,682											
240		0,472	0,496	0,532	0,629	0,765										
260		0,474	0,494	0,522	0,592	0,686	0,819									
280		0,476	0,494	0,516	0,568	0,635	0,724	0,854								
300		0,479	0,493	0,513	0,554	0,604	0,667	0,757	1,036							
320		0,481	0,494	0,510	0,545	0,583	0,632	0,693	0,873	1,230						
340		0,484	0,495	0,509	0,538	0,567	0,605	0,648	0,765	0,965	1,333					
360		0,487	0,496	0,508	0,533	0,557	0,587	0,620	0,700	0,836	1,052	1,406				
380		0,490	0,498	0,508	0,529	0,551	0,574	0,600	0,657	0,751	0,896	1,073	2,143			
400		0,492	0,499	0,506	0,523	0,542	0,563	0,585	0,608	0,662	0,727	0,811	0,911	1,045	1,221	1,464
420		0,495	0,501	0,508	0,522	0,538	0,555	0,574	0,594	0,639	0,691	0,754	0,829	0,913	1,021	1,161
440		0,498	0,503	0,510	0,523	0,536	0,551	0,566	0,582	0,620	0,663	0,713	0,770	0,832	0,905	0,996
460		0,501	0,506	0,512	0,523	0,535	0,548	0,561	0,576	0,607	0,643	0,684	0,729	0,778	0,831	0,894
480		0,504	0,508	0,514	0,523	0,535	0,546	0,557	0,571	0,598	0,627	0,659	0,696	0,736	0,780	0,825
500		0,508	0,511	0,516	0,524	0,534	0,544	0,554	0,565	0,589	0,616	0,644	0,674	0,706	0,740	0,776
550		0,516	0,518	0,521	0,527	0,534	0,542	0,550	0,559	0,578	0,599					

## g) Methan.

§ 15. Die oben erwähnten Messungen des isothermen Drossel-effektes an Methan von EUCKEN und BERGER<sup>1</sup> haben ein  $H, T, p$ -Diagramm geliefert, das in Abb. 8 wiedergegeben ist; durch graphische Differentiation der  $H, T$ -Kurve folgt hieraus eine Darstellung der spezifischen Wärme  $C_p$  für verschiedene Drücke bis zu 100 [kg/cm<sup>2</sup>] im Temperaturbereich von 150° bis 300° abs, die durchschnittlich auf 3% richtig sein dürfte. Für mäßig hohe Drücke (bis zu wenigen [kg/cm<sup>2</sup>]) kann man nach EUCKEN und BERGER  $\Delta C_p = C_p - C_{p0} = 3,90 \cdot 10^4 \cdot p/T^{2,5}$  [kcal/kmol·Grad] ansetzen; nach Formel (18,4) des folgenden Abschnittes ist auf Grund dieses Temperaturverlaufes abweichend vom BERTHELOT'schen Wert  $3 \Delta C_p / \Delta C_v = 5$  zu setzen:  $\Delta C_v = C_v - C_{v\infty} = 7,80 \cdot 10^3 \cdot p/T^{2,5}$  [kcal/kmol·Grad], wobei der Druck wiederum in [kg/cm<sup>2</sup>] einzusetzen ist.

Die  $\Delta C_v$  des CH<sub>4</sub> sind ebenso wie diejenigen von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> von MICHELS und Mitarbeitern<sup>2</sup> durch Differentiation der genauestens gemessenen

<sup>1</sup> A. EUCKEN u. W. BERGER: Z. ges. Kälteind. Bd. 41 (1934) S. 145.

<sup>2</sup> A. MICHELS u. G. W. NEDERBRAGT: Physica Bd. 3 (1936) S. 569.

empirischen Zustandsgleichung gewonnen worden; aus den Messungen im Temperaturbereich von 0° bis 150° C, bei denen Drucke bis zu 385 Atm.

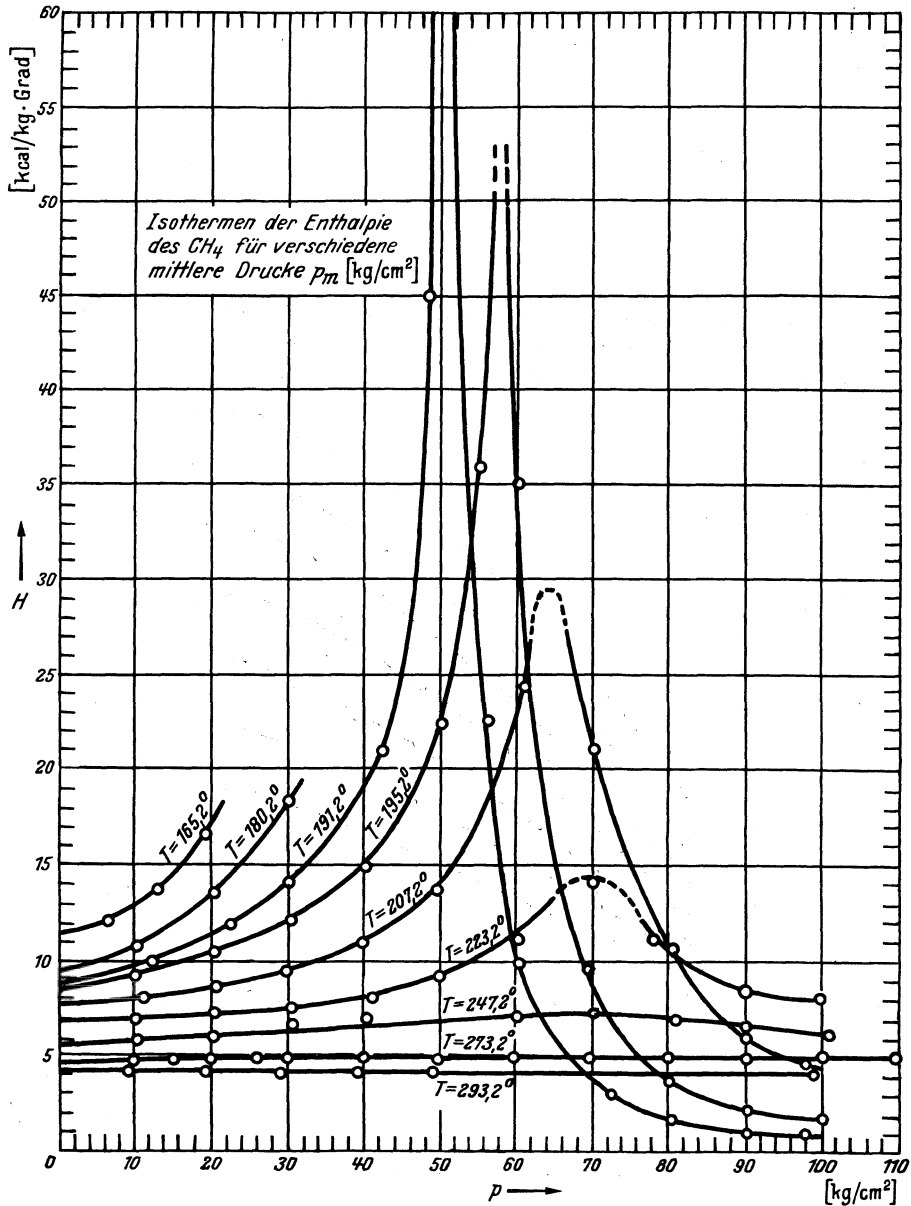


Abb. 8. Isothermen der Enthalpie  $H$  [kcal/kmol] des  $\text{CH}_4$  in Abhängigkeit vom mittleren Druck  $p_m$  [kg/cm<sup>2</sup>] beim isothermen Drosseloeffekt nach EUCKEN und BERGER.

angewendet wurden, haben die Verfasser die Abhängigkeit von  $C_v$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $H$  und  $F$  von der Dichte berechnet. Wir finden in Tabelle 20 (vgl. Abb. 9) eine Zusammenstellung der für verschiedene Temperaturen [°C] und Dichten (Amagat-Dichten  $d_A = d_{p,t}/d_t = 0^\circ, p = 1 \text{ Atm.}$ ).

Tabelle 20.  $C_v - C_{v\infty}$  [kcal/kmol · Grad] des  $\text{CH}_4$  bei verschiedenen Dichten  $d_A$ .

$d_A \backslash t^\circ \text{C}$	37,5	50,0	62,5	75,0	87,5	100,0	112,5
25	0,12	0,09	0,06	0,04	0,02	0,01	0,00
50	0,21	0,17	0,13	0,09	0,06	0,04	0,02
75	0,30	0,25	0,20	0,15	0,11	0,08	0,05
100	0,36	0,31	0,26	0,21	0,16	0,12	0,08
125	0,42	0,37	0,32	0,26	0,20	0,15	0,10
150	0,47	0,41	0,36	0,30	0,24	0,19	0,13
175	0,51	0,45	0,39	0,33	0,27	0,21	0,16
200	0,54	0,49	0,43	0,36	0,30	0,24	0,18
225	0,57	0,52	0,46	0,39	0,33	0,26	0,20

Die Genauigkeit dieser Zahlen dürfte, den bei einer zweimaligen Differentiation möglichen Fehlern entsprechend, auf  $\pm 0,05$  [kcal/kmol · Grad] einzuschätzen sein.

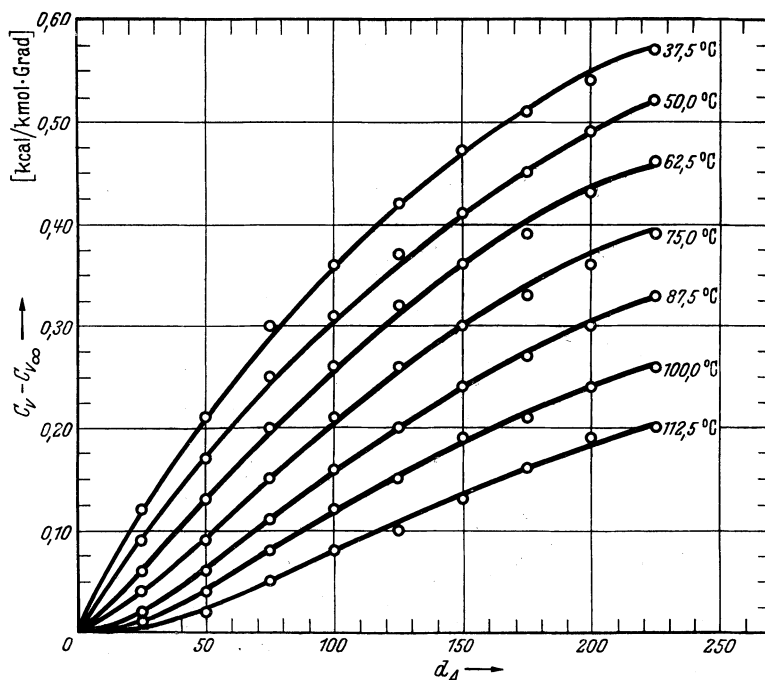


Abb. 9. Isothermen der Volumenabhängigkeit  $\Delta C_v = C_v - C_{v\infty}$  [kcal/kmol · Grad] der Kohlensäure als Funktion der Dichte [Amagat-Einheiten] für Methan nach C. und A. MICHELS.

Auch für Äthylen hat MICHELS<sup>1</sup>, gemeinsam mit DE GRUYTER und NIESSEN Isothermen im gleichen  $p \cdot T$ -Gebiet durchgemessen; die kalorische Auswertung dieser Zahlen ist jedoch noch nicht veröffentlicht.

#### h) Äthan.

§ 16. Dagegen liegen viele Messungen für Äthan vor, die PLANK und KAMBEITZ<sup>2</sup> zur Aufstellung eines  $H, S$ -Diagramms auswerten konnten; durch Differentiation der thermischen Zustandsgleichung erhalten die Verfasser für die Druck-

<sup>1</sup> A. MICHELS, J. DE GRUYTER u. F. NIESSEN: Physica Bd. 3 (1936) S. 346.

<sup>2</sup> R. PLANK u. J. KAMBEITZ: Z. ges. Kälteind. Bd. 43 (1937) S. 209.



abhängigkeit der Enthalpie zwischen  $-100^\circ$  bis  $+10^\circ$  bei Drucken bis zu 60 Atm. den Wert

$$(16,1) \quad \Delta H = H_p - H_0 = - [7,087/(T/100)^{2,4} + 2,178 \cdot p^2/(T/100)^9] p \text{ [kcal/kg]},$$

in dem der Druck in  $[\text{kg}/\text{cm}^2]$  einzusetzen ist. Durch Differentiation nach  $T$  erhalten wir dann die Druckabhängigkeit von  $C_p$ :

$$(16,2) \quad \partial \Delta H / \partial T = \Delta C_p = [(17,01/(T/100)^{3,4} + 19,60 \cdot p^2/(T/100)^9] p \text{ [kcal/kg Grad]}$$

oder, auf das Mol bezogen

$$(16,3) \quad \Delta C_p = [511,1/(T/100)^{3,4} + 589,0 \cdot p^2/(T/100)^9] p \text{ [kcal/kmol} \cdot \text{ Grad]}.$$

### i) Propan und Butan.

§ 17. Für Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), ein durch die Benzinsynthese wichtig gewordenes Gas, liegen Messungen über die thermische Zustandsgleichung von DANA, JENKINS, BURDICK und TIMM<sup>1</sup> sowie von FRANCIS und ROBBINS<sup>2</sup> vor; die kritischen Daten haben das Bureau of Standards<sup>3</sup> und BEATTIE<sup>4</sup> untersucht. Ein vollständiges  $T, S$ -Diagramm der festen und flüssigen Phase mit Isenthalpen ( $H = \text{const}$ ) rührt von SAGE, SCHAAFSMA und LACEY<sup>5</sup> her; dies hat JUSTI<sup>6</sup> mit den Maßstäben  $^\circ\text{C}$  statt  $^\circ\text{F}$  und mit  $\text{kcal}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$  statt  $\text{Btu}/\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}$  versehen zusammen mit anderen Diagrammen in einem zusammenfassenden Aufsatz über die thermischen und kalorischen Eigenschaften des  $\text{C}_3\text{H}_8$  wiedergegeben. Auch über das thermische und kalorische Verhalten des  $n$ -Butans liegen ähnlich vollständige Untersuchungen von SAGE, WEBSTER und LACEY<sup>7</sup> vor.

## 4. Halbempirische Zustandsgleichungen.

Die beschränkte Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände bedeutet praktisch, daß man die Druckabhängigkeit der kalorischen Größen nicht immer aus den kritischen Daten unter Zugrundelegung einer allgemeinen reduzierten Zustandsgleichung berechnen kann. Handelt es sich also darum, diese Druckabhängigkeiten für kleine Drücke mit größerer Genauigkeit zu berechnen oder gar für höhere Drücke zu ermitteln, bei denen die z. B. von D. BERTHELOT vorausgesetzte geringe Dichte des Gases überschritten wird, so muß man außer  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_k$  zumindest noch eine dem betreffenden Stoff angepaßte verfügbare Größe einführen. Für den gesamten Druckbereich genügen hier die Zustandsgleichungen von A. WOHL und von BEATTIE und BRIDGMAN; bei kleinen Drucken bedient man sich zweckmäßig des CALLENDARSchen Ansatzes, der als eine Verallgemeinerung der BERTHELOTSchen Gleichung betrachtet werden kann.

### a) Halbempirische Zustandsgleichung von CALLENDAR.

§ 18. Setzt man nämlich wieder für kleine Drücke  $p \cdot V = R \cdot T + B \cdot p$ , so kann man nach CALLENDAR über einen beschränkten Temperaturbereich den zweiten Virialkoeffizienten

$$(18,1) \quad B = b - a'/T^n$$

<sup>1</sup> L. I. DANA, A. C. JENKINS, J. N. BURDICK and R. C. TIMM: Refrig. Engng. Bd. 12 (1926) S. 387.

<sup>2</sup> A. W. FRANCIS and G. W. ROBBINS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 4339.

<sup>3</sup> Bureau of Standards, Circ. 279, 1925.

<sup>4</sup> J. A. BEATTIE, N. POFFENBERGER and C. HADLOCK: J. chem. Phys. Bd. 3 (1936) S. 96.

<sup>5</sup> B. H. SAGE, J. G. SCHAAFSMA u. W. N. LACEY: Ind. Engng. Chem. Bd. 26 (1934) S. 1218.

<sup>6</sup> E. JUSTI: Z. VDI Bd. 80 (1936) S. 103.

<sup>7</sup> B. H. SAGE, D. C. WEBSTER u. W. N. LACEY: Ind. Engng. Chem. Bd. 29 (1937) S. 1188.

setzen und den Exponenten  $n$  einigen vorliegenden Meßpunkten anpassen; bei Ammoniak z. B. erhält man  $n=2,87^1$ , bei Wasserdampf zwischen  $100^\circ$  und  $200^\circ$   $n=10/3$ , für Stickstoff bei tiefen Temperaturen  $n=2$ , bei normalen Temperaturen  $n=1,5^2$ , für Wasserstoff nahe dem Siedepunkt  $n=4/3^3$  und für Methan  $n=1,5^4$ . Die BERTHELOTSche Gleichung geht offenbar aus dem CALLENDARSchen Ansatz als der Spezialfall mit  $n=2$  hervor; entsprechend erhält man für beliebiges  $n$  folgende allgemeinen Ausdrücke für  $\Delta C_p$  und  $\Delta C_v$ , die bei  $n=2$  in die früher abgeleiteten Formeln (8,3) und (8,5) übergehen:

$$(18,2) \quad \Delta C_v = C_v - C_{v\infty} = n(n-1) a' p / T^{n+1} \simeq n(n-1) R(1-p \cdot V/R \cdot T)$$

$$(18,3) \quad \Delta C_p = C_p - C_{p_0} = n(n+1) a' p / T^{n+1} \simeq n(n+1) R(1-p \cdot V/R \cdot T)$$

$$(18,4) \quad \Delta C_p / \Delta C_v = (n+1)/(n-1).$$

Die angegebenen Näherungsausdrücke gelten nur für  $b < a'/T^n$ ; sie sind praktisch wichtig, weil man aus dem üblichen  $p \cdot V$ ,  $p$ -Diagramm jeweils die hierin auftretenden Größen  $p \cdot V/R \cdot T$  entnehmen kann. Ein konstantes Verhältnis von  $\Delta C_p / \Delta C_v$  — bei  $\text{NH}_3$  z. B.  $3,87/1,87=2,07$  — erscheint hier als Folgerung eines so niedrigen Druckes, daß  $B$  als druckunabhängig betrachtet werden kann.

Die Frage, bis zu wie hohen Drucken  $p_{\max}$  ein solcher Ansatz zulässig ist, hat EUCKEN<sup>5</sup> folgendermaßen beantwortet: Bis zu  $t=T/T_k=0,7$  hinauf kann man als Gültigkeitsgrenze den Sättigungsdruck  $p_s$  annehmen, zwischen  $t=0,7$  und  $t=1,3$  einen Druck  $p_{\max} = p_{s; 0,7} + \frac{p_k - p_{s; 0,7}}{0,6} (t-0,7)$ , wobei  $p_{s; 0,7}$  den Sättigungsdruck bei  $t=0,7$  bedeutet. Von  $t=1,3$  bis  $t=2,5$  setzt EUCKEN  $p_{\max} = p_k$  und bei noch höheren Temperaturen  $p_{\max} = 0,4 \cdot p_k \cdot T_k$ .

### b) Halbempirische Zustandsgleichung nach A. WOHL.

§19. Allen bisher besprochenen Zustandsgleichungen ist diejenige von A. WOHL durch ihre Gültigkeit über weite Druck- und Temperaturbereiche überlegen. Das VAN DER WAALSSche Glied  $a/V^2$ , das BERTHELOT mit  $a/T \cdot V^2$  schon richtiger angesetzt hatte, ersetzt WOHL durch den Ausdruck  $a/T \cdot V(V-b)$ ; außerdem erzielt er durch Einführung eines neuen Termes  $c/T^{4/3} \cdot V^3$ , daß der Molekular- druck bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen vergrößert wird, also in denjenigen Bereichen, in denen die BERTHELOTSche und erst recht die VAN DER WAALSSche Gleichung quantitativ versagen. Danach lautet die WOHLsche Zustandsgleichung:

$$(19,1) \quad p = \frac{R \cdot T}{(V-b)} - \frac{a}{T \cdot V(V-b)} + \frac{c}{T^{4/3} \cdot V^3};$$

die Gleichung ist vom 4. Grade, wie ihre Umformung in

$$(19,2) \quad V^4 - \left( b + \frac{R \cdot T}{p} \right) V^3 + \frac{a}{p \cdot T} V^2 - \frac{c}{p \cdot T^{4/3}} V + \frac{b \cdot c}{p \cdot T^{4/3}} = 0$$

erkennen läßt. Diese Gleichung enthält 4 Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $R$ , die durch die Bedingung WOHLs daß die 4 reellen Wurzeln der Gleichung im kritischen Punkt zusammenfallen sollen, auf 3 vermindert werden; damit reichen die Größen  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  zur Festlegung dieser 3 Größen aus, und somit fügt sich die WOHLsche Gleichung dem Theorem der übereinstimmenden Zustände. Schreibt man die Gleichung (19,2) in der reduzierten Form, d. h. setzt sie  $= (V-V_k)^4$ , so ergibt sich für den kritischen Punkt:

<sup>1</sup> C. S. CRAGOE: Refrig. Engng. Bd. 12 (1925) S. 257.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. R. BARTELS: Z. physik. Chem. Bd. 70 (1921) S. 98.

<sup>3</sup> A. EUCKEN, E. KARWAT u. F. FRIED: Z. Physik Bd. 29 (1924) S. 11.

<sup>4</sup> A. EUCKEN u. W. BERGER: Z. ges. Kälteind. Bd. 41 (1934) S. 145.

<sup>5</sup> A. EUCKEN: Energie- und Wärmeinhalt, S. 403. Leipzig 1929.

$$(19,3) \quad 4 V_k = \frac{R \cdot T_k}{p_k} + b; \quad 6 V_k^2 = \frac{a}{p_k \cdot T_k}; \quad 4 V_k^3 = \frac{c}{T_k^{4/3} \cdot p_k}; \quad V_k^4 = \frac{b \cdot c}{T_k^{4/3} \cdot p_k};$$

damit wird

$$a = 6 \cdot V_k^2 \cdot p_k \cdot T_k; \quad b = V_k/4 = R \cdot T_k/15 \cdot p_k; \quad c = 4 \cdot V_k^3 \cdot p_k \cdot T_k^{4/3}$$

und der kritische Koeffizient wird  $s = R \cdot T_k/p_k \cdot V_k = 15/4 = 3,75$ . Die WOHLsche Gleichung beansprucht also Gültigkeit nur für solche Stoffe, die  $s \sim 3,75$  aufweisen; gerade für „Normalstoffe“, für die  $3,5 \leq s \leq 3,95$  ist, und bei denen  $t_k$  meist zwischen  $0^\circ$  und  $300^\circ$  C liegt, ist das Theorem der übereinstimmenden Zustände gut erfüllt. Die WOHLsche Gleichung gilt also nicht für die Gruppe der sog. permanenten Gase, die durchweg tiefere  $s$ -Werte bis zu 3,25 hinab (vgl. Tabelle 5) besitzen, und muß auch, wenigstens in dieser Form, für assoziierte Stoffe versagen, deren  $s$ -Werte teilweise  $> 5$  sind.

Bei geringen Dichten kann man das Glied mit  $c$  vernachlässigen, wodurch die WOHLsche Gleichung in die BERTHELOTSche übergeht; mit dem kleinen Unterschied, daß  $b = V_k/4$  entsprechend dem bei BERTHELOT kleineren  $s = 3,55$  um 5,2% größer wird, und daß  $a$  um 1,4% größer wird als der Wert  $0,4219 \cdot R^2 \cdot T_k^2/p_k$  nach VAN DER WAALS und BERTHELOT.

Qualitativ gilt die WOHLsche Gleichung unterhalb von  $T_k$  im ganzen stabilen Gaszustand, bei der kritischen Temperatur bis  $V_k$  und oberhalb von  $T_k$  bis zum Grenzvolumen  $V_k/4$ , das bei  $T = 2,53 \cdot T_k$  erreicht wird. Quantitativ stimmen die nach WOHL berechneten Drucke mit den gemessenen Werten bei Normalstoffen unterhalb  $T_k$  und auf der kritischen Isotherme bis  $V_k$  auf etwa 1% überein; auch oberhalb von  $T_k$  bleiben diese Abweichungen gering und erreichen höchstens 2% bis zu einer Grenze, die zwischen  $T_k$  und  $1,75 \cdot T_k$ ,  $V_k$  und  $1,7 \cdot V_k$ ,  $p_k$  und  $4 p_k$  verläuft.

Nur insofern versagt die WOHLsche Gleichung, als nach ihr auf der kritischen Isotherme der kritische Punkt im Widerspruch mit der Erfahrung ein Maximum ist und kleinere Volumina als das kritische als nicht existenzfähig erscheinen, da hier der berechnete Druck mit abnehmendem Volumen kleiner würde.

Von der ausgezeichneten Übereinstimmung der WOHLschen Gleichung mit den Erfahrungswerten gibt die folgende Tabelle 21 an Kohlensäure ein Beispiel, das NERNST<sup>1</sup> mitteilt; in der ersten Zeile sind einige Volumina (in Amagat-Einheiten, d. h. vielfachen des Normalvolumens bei  $0^\circ$  C und 1 Atm.) der  $30^\circ$ -Isotherme angegeben, für die in der letzten Zeile angeführte Druckmessungen von AMAGAT vorliegen. Die von A. WOHL berechneten

Tabelle 21. CO<sub>2</sub>-Drucke auf der  $30^\circ$ -Isotherme nach AMAGAT und nach WOHL.

$V =$	0,02148	0,01550	0,01113	0,00671
<i>I</i> . . . .	54,60	77,14	110,40	196,0
<i>II</i> . . . .	16,57	32,61	65,0	191,4
<i>III</i> . . . .	1,99	5,36	14,49	66,05
$p_{\text{ber}}$ . . . .	40,02	49,89	59,99	70,65
$p_{\text{beob}}$ . . . .	40,00	50,00	60,00	70,00

Drucke sind in der vorletzten Zeile verzeichnet, und darüber in den mit *I*, *II*, *III* bezeichneten Zeilen die Beiträge zum Gesamtdruck  $p$ , die der erste, zweite und dritte Term der WOHLschen Gleichung liefern.

Man sieht, wie bei wachsender Dichte das neueingeführte Glied *III* hervortritt und die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Meßwerten bewirkt. Da ähnliche Erfolge auch für alle anderen Normalstoffe vorliegen (z. B. Methylchlorid, Isopentan, Äthyläther, Chlorwasserstoff, Stickoxydul, Acetylen, Äthan und Äthylen)<sup>2</sup>, so kann kein Zweifel daran bestehen, daß die WOHLsche Gleichung unvergleichlich mehr leistet als alle früheren Formeln. Damit ist aber auch

<sup>1</sup> W. NERNST: Theoretische Chemie, S. 259. Stuttgart 1921.

<sup>2</sup> K. WOHL: Z. physik. Chem. Bd. 133 (1928) S. 305.

die Bedeutung des Theorems der übereinstimmenden Zustände als allgemeines Naturgesetz bewiesen; die Sonderstellung der leichten Gase  $H_2$ ,  $D_2$  und He im reduzierten Maßsystem  $t$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{p}$  läßt sich durch eine Verzerrung der kritischen Daten durch die Nullpunktsenergie (bei  $T=0^\circ$  abs) befriedigend erklären<sup>1</sup>. Angesichts der Leistungsfähigkeit der WOHL'schen Gleichung, die durch keine andere auf dem Korrespondenzgesetz beruhende Formel übertroffen werden kann, erscheint es verwunderlich, daß sie für kalorische Rechnungen anscheinend noch nie benutzt wurde; der Grund dafür liegt in der auch schon von A. WOHL hervor-gehobenen Schwierigkeit, für die in  $V$  biquadratische Gleichung die Ableitungen  $(\partial V/\partial T)_p$ ,  $(\partial V/\partial p)_T$  und  $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$  zu bilden, die in die Ausdrücke für  $(\partial C_p/\partial p)_T$ ,  $(\partial C_v/\partial V)_T$ ,  $(\partial C_v/\partial p)_T$  usw. eingehen.

Die technisch wichtige Lösung dieser mathematischen Aufgabe gelingt uns unter Anwendung des folgenden Satzes über die Differentiation impliziter Funktionen<sup>2</sup>: Ist  $F(x, y) = 0$ , so gilt

$$(19,4) \quad (\partial y/\partial x) = -(\partial F/\partial x)/(\partial F/\partial y).$$

Um  $(\partial V/\partial T)_p$  zu erhalten, setzen wir  $y = V$ ,  $x = T$  und

$$(19,5) \quad F = V^4 - \left(b + \frac{R \cdot T}{p}\right) V^3 + \frac{a}{p \cdot T} V^2 - \frac{c}{p \cdot T^{4/3}} V + \frac{b \cdot c}{p \cdot T^{4/3}} = 0,$$

dann wird

$$(19,6) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)} = -\frac{-\frac{R \cdot V^3}{p} - \frac{a \cdot V^2}{p \cdot T^2} + \frac{4 \cdot c \cdot V}{3 \cdot p \cdot T^{7/3}} - \frac{4 \cdot b \cdot c}{3 \cdot p \cdot T^{7/3}}}{4 V^3 - \left(b + \frac{R \cdot T}{p}\right) \cdot 3 V^2 + \frac{2 \cdot a \cdot V}{p \cdot T} - \frac{c}{p \cdot T^{4/3}}} \\ &= \frac{\frac{R \cdot V^3}{p} + \frac{a \cdot V^2}{p \cdot T^2} + \frac{4 c}{3 \cdot p \cdot T^{7/3}} (b - V)}{4 V^3 - \left(b + \frac{R \cdot T}{p}\right) \cdot 3 \cdot V^2 + \frac{2 a V}{p \cdot T} - \frac{c}{p \cdot T^{4/3}}}. \end{aligned} \right.$$

Um  $(\partial V/\partial p)_T$  zu erhalten, setzen wir in (19,4)  $y = V$ ,  $x = p$  und

$$(19,7) \quad F = p - \frac{R \cdot T}{V - b} + \frac{a}{T \cdot V(V - b)} - \frac{c}{V^3 \cdot T^{4/3}};$$

dann wird

$$(19,8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial p} &= -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)} = -\frac{1}{\frac{R \cdot T}{(V - b)^2} - \frac{a}{T} \left\{ \frac{1}{(V^2 - b \cdot V)^2} (2V - b) \right\} + \frac{3 \cdot c}{V^4 \cdot T^{4/3}}} \\ &= \frac{-R \cdot T + \frac{a}{V^2 \cdot T} (2V - b) - \frac{3 \cdot c}{V^4 \cdot T^{4/3}} (V - b)^2}{(V - b)^2}. \end{aligned} \right.$$

Auch die Berechnung von  $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$  bietet nach der Formel<sup>2</sup>

$$(19,9) \quad \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -\left[ \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 - 2 \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \right] : \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^3$$

keinerlei Schwierigkeiten mehr, jedoch wollen wir die Ausrechnung wegen ihres Umfanges nicht anschreiben; es ist einfacher, aus  $(\partial C_v/\partial p)_T$  und  $C_p - C_v \Delta C_p$  indirekt zu berechnen und die zahlenmäßige Auswertung des Ausdruckes  $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$  dadurch zu umgehen. Die Ableitungen des Druckes nach der Temperatur lassen sich leicht bilden:

$$(19,10) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V - b} + \frac{a}{V \cdot (V - b) \cdot T^2} - \frac{4 \cdot c}{3 \cdot V^3 \cdot T^{7/3}}$$

$$(19,11) \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{2a}{V(V - b)T^3} + \frac{28 \cdot c}{9 \cdot V^3 \cdot T^{10/3}}.$$

<sup>1</sup> K. WOHL: Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) S. 807.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. Hütte, 26. Aufl., S. 85. Berlin 1931.

Damit können wir nun alle gewünschten Formeln für die Druck- und Volumabhängigkeit der kalorischen Daten von Normalstoffen zahlenmäßig angeben, indem wir nach (19,3) die Größen  $a, b, c$  durch die kritischen Daten  $T_k, p_k, V_k$  ausdrücken. Denn es gilt ja  $(\partial C_v/\partial V)_T = T(\partial^2 p/\partial T^2)_v$ ;  $(\partial C_v/\partial p)_T = T(\partial^2 p/\partial T^2)_v \cdot (\partial V/\partial p)_T$ ;  $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$ ;  $C_p - C_v = T(\partial p/\partial T)_v (\partial V/\partial T)_p = -T(\partial V/\partial T)_p^2/(\partial V/\partial p)_T$ ;  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$  (4,2 bis 4,7). Um bei der Ermittlung von  $(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p$  die Ausrechnung des unübersichtlichen zweiten Differentialquotienten zu umgehen, kann man entweder  $\Delta C_p$  aus  $C_p - C_v = R + \Delta C_p - \Delta C_v$  berechnen oder aber  $(\partial V/\partial T)_p$  nach (19,6) einmal graphisch differenzieren, wodurch keine bedenklichen Fehler entstehen.

Um von den Differentialquotienten  $dC_p, dC_v$  usw. auf den Größen  $\Delta C_p, \Delta C_v$  für endliche Druckintervalle zu gelangen, muß man die Integrale  $\int_0^p (\partial C_p/\partial p) dp$  usw. bilden, wozu man in die obenstehenden Ausdrücke für die Ableitungen  $(\partial V/\partial p), (\partial V/\partial T)$  statt  $V, p$  einführen müßte; eine graphische Integration ist in jedem Falle vorzuziehen.

**e) Halbempirische Zustandsgleichung nach BEATTIE und BRIDGEMAN.**

§ 20. Wenn trotz des großen Erfolges der WOHLschen Formel seither weitere Zustandsgleichungen ausgearbeitet worden sind, so waren dafür folgende Ziele maßgebend: 1. soll nicht nur das Verhalten der Normalstoffe, sondern dasjenige aller Gase mit beliebigen kritischen Koeffizienten wiedergegeben werden; 2. soll das oben besprochene Versagen der WOHLschen Gleichung im kritischen Gebiet behoben werden; 3. soll durch eine noch weitergehende Übereinstimmung zwischen Messung und Formel die Ableitung der für kalorische Rechnungen so wichtigen Differentialquotienten  $(\partial V/\partial T)_p, (\partial^2 V/\partial T^2)_p$  usw. sicherer gestaltet werden.

Unter den inzwischen veröffentlichten Zustandsgleichungen verdient das größte Interesse diejenige von BEATTIE und BRIDGEMAN<sup>1</sup>, weil sie dem Ziel ohne unmäßige Vermehrung der Konstanten näherkommt und weil sie nach erfolgter Tabellierung der Konstanten (Tabelle 22) ohne weiteres zahlenmäßig benutzt werden kann. Diese Gleichung lautet:

$$(20,1a) \quad p = \frac{R \cdot T(1 - \varepsilon)}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2}$$

worin  $A = A_0(1 - a/V), B = B_0(1 - b/V), \varepsilon = c/V \cdot T^n$  zu setzen ist und  $n$  am günstigsten zu 3 gewählt wird. Ohne auf die theoretische Begründung der Formel näher einzugehen, in der wiederum der gemessene Druck in einen kinetischen  $p_{kin}$  und Kohäsionsdruck  $p_{coh}$  zerlegt wird, und  $p_{coh}$  mit dem elektrischen Aufbau der Moleküle in Verbindung gebracht wird, schreiben wir sie voll aus:

$$(20,1b) \quad p = \frac{R \cdot T(1 - c/V \cdot T^3)}{V^2} [V + B_0(1 - b/V)] - \frac{A_0}{V^2} (1 - a/V).$$

Durch Vergleich mit der Virialformel  $p \cdot V = R \cdot T + \beta/V + \gamma/V^2 + \delta/V^3 \dots$  findet man folgende Virialkoeffizienten der Beattie-Bridgeman-Gleichung:

$$\beta = R \cdot T \cdot B_0 - A_0 - R \cdot c/T^2; \quad \gamma = -R \cdot T \cdot B_0 \cdot b + A_0 \cdot a - R \cdot B_0 \cdot c/T^2; \\ \delta = R \cdot B_0 \cdot b \cdot c/T^2. \quad \text{Damit erhält man eine Neigung der } p \cdot V\text{-Isotherme von}$$

$$(20,2) \quad \frac{\partial(p \cdot V)}{\partial T} = V + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\beta + 2 \cdot \gamma \cdot p + 3 \cdot \delta \cdot p^2}{R \cdot T + 2 \cdot \beta \cdot p + 3 \cdot \gamma \cdot p^2 + 4 \cdot \delta \cdot p^3}$$

<sup>1</sup> J. A. BEATTIE and O. C. BRIDGEMAN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 49 (1927) S. 1665; Bd. 50 (1928) S. 3133, 3151. Zusammenfassung in Proc. Amer. Acad. of Arts and Science Bd. 63 (1928) S. 229.

die im Grenzzustande  $p = 1/V = 0$  übergeht in

$$(20,3) \quad [\partial(p \cdot V)/\partial p]_{p=0} = \beta/R \cdot T = B_0 - A_0/R \cdot T - c/T^3.$$

Zur Berechnung der Konstanten  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$  wurden alle verfügbaren Meßpunkte, insgesamt 1777 Werte, verwendet, wodurch sich die folgende Zahlen-tafel (Tabelle 22) ergab; diese Zahlen gelten, wenn man  $p$  in [Atm.],  $V$  in [m<sup>3</sup>/kmol]

Tabelle 22. Konstanten der BEATTIE-BRIDGEMANschen Zustandsgleichung.  $p$  [Atm.];  $V$  [m<sup>3</sup>/kmol];  $d$  [kmol/m<sup>3</sup>];  $T^{\circ} = (273,13 + t)^{\circ} \text{C}$ .

Gas	$A_0$	$a$	$B_0$	$b$	$c \cdot 10^{-4}$
He . . .	0,0216	0,05984	0,01400	0,0	0,004
Ne . . .	0,2125	0,02196	0,02060	0,0	0,101
Ar . . .	1,2907	0,02328	0,03931	0,0	5,99
H <sub>2</sub> . . .	0,1975	-0,00506	0,02096	-0,04359	0,0504
N <sub>2</sub> . . .	1,3445	0,02617	0,05046	-0,00691	4,20
O <sub>2</sub> . . .	1,4911	0,02562	0,04624	0,004208	4,80
Luft . . .	1,3012	0,01931	0,04611	-0,01101	4,34
CO <sub>2</sub> . . .	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00
CH <sub>4</sub> . . .	2,2769	0,01855	0,05587	-0,01587	12,83
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O .	31,278	0,12426	0,45446	0,11954	33,33

bzw.  $d$  in [kmol/m<sup>3</sup>] mißt und  $T = 273,13 + t$  setzt.

Die mittlere Abweichung über den gesamten Meßbereich beträgt nur 0,18% des Druckes entsprechend 0,08 Atm.; beim He, das anderen Zustandsgleichungen die größten Schwierigkeiten bereitet, stimmen Messung und Berechnung über das große Temperatur-

intervall von  $-252^{\circ}$  bis  $400^{\circ} \text{C}$  bei Dichten bis zu 5 (kmol/m<sup>3</sup>) sogar auf 0,06 Atm. überein. Als Beispiel der Genauigkeit der Gleichung von BEATTIE und BRIDGEMAN geben wir eine Tabelle 23 wieder, in der die Quotienten  $(p \cdot V)_0/(p \cdot V)_1 = 1 + \lambda$  für  $0^{\circ} \text{C}$  bei 0 und 1 Atm. nach der Zustandsgleichung und nach den Messungen einander gegenübergestellt sind<sup>1</sup>.

Tabelle 23. Quotienten der  $pV$ -Werte bei 0 Atm. und 1 Atm.  $t = 0^{\circ} \text{C}$ ;  $R \cdot T_0 = 22,4131$ ;  $g = 980,665$ .

Gas	$(1 + \lambda)_{\text{ber}}$	$(\lambda \cdot 10^3)_{\text{ber}}$	$(\lambda \cdot 10^3)_{\text{beob}}$	Gas	$(1 + \lambda)_{\text{ber}}$	$(\lambda \cdot 10^3)_{\text{ber}}$	$(\lambda \cdot 10^3)_{\text{beob}}$
He . . .	0,99942	-0,58	-0,52	O <sub>2</sub> . . .	1,00101	+1,01	+0,99
Ne . . .	0,99950	-0,50	-0,49	CO <sub>2</sub> . . .	1,00682	+6,82	+7,06
Ar . . .	1,00095	+0,95	+0,98	CH <sub>4</sub> . . .	1,00233	+2,33	+2,40
H <sub>2</sub> . . .	0,99946	-0,54	-0,62	Luft . . .	1,00063	+0,63	+0,61
N <sub>2</sub> . . .	1,00051	+0,51	+0,47				

Um das Zahlenmaterial der Tabelle 22 und 23 für kalorische Berechnungen nutzbar zu machen, muß man wiederum aus der Zustandsgleichung mindestens die Ableitungen  $(\partial V/\partial p)_T$ ,  $(\partial V/\partial T)_p$ ,  $(\partial p/\partial T)_v$  und  $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$  bilden, was nach unserem schon bei der WOHLschen Gleichung (§ 19) angewendeten Verfahren gelingt. So erhält man

$$(20,4) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{-4pV^3 + 3RTV^2 + 2V(B_0RT - cR/T^2 - A_0) + A_0a - B_0cR/T^2 - B_0bRT}$$

$$(20,5) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{RV^3 + B_0RV^2 + 2cRV^2/T^3 + 2B_0cRV/T^3 - B_0bRV}{3RTV^2 - 4pV^2 + 2V(B_0RT - cR/T^2 - A_0) + A_0a - B_0cR/T^2 - B_0bRT}$$

$$(20,6) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{R}{V^2} [V + B_0(1 - b/V)] (1 + 2c/V T^3)$$

$$(20,7) \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = -\frac{6cR}{V^3 T^4} [V + B_0(1 - b/V)].$$

<sup>1</sup> Nach A. MICHELS, B. BLAISSE u. C. MICHELS, die die CO<sub>2</sub>-Isothermen bis zu 3000 Atm. gemessen haben [Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 160 (1937) S. 348], versagt die Beattie-Bridgeman-Gleichung bei höheren Drucken vollständig.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte der Tabelle 22 gelangt man zu Ausdrücken für die Volum- und Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme, die besonders einfach für  $(\partial C_v/\partial V)_T = T(\partial^2 p/\partial T^2)_V$  bzw. für  $(\partial C_p/\partial p)_T$  ausfällt. Auch hier verwendet man vorteilhaft zur Ableitung von  $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$  aus  $(\partial V/\partial T)_p$ , zur Integration und zur Ermittlung des zu jedem  $p, T$ -Wertepaar gehörigen  $V$ -Wertes (d. h. zur Lösung der thermischen Zustandsgleichung) das graphische statt des rechnerischen Verfahrens. Die Lösung dieser Aufgaben ist nicht nur deshalb besonders wertvoll, weil man so das kalorische Verhalten von nicht normalen Stoffen berechnen kann, sondern auch, weil sie zur Behandlung der Gasgemische verhilft.

## 5. Zustandsgleichungen für Gasgemische.

§ 21. Die bisher zusammengestellten Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung der Gase sind fast alle an möglichst reinen Gasen ausgeführt worden; da man aber in der Praxis vielfach mit Gasgemischen arbeitet, erhebt sich die Frage, auf welche Weise die Ergebnisse an Einstoffsystemen auf Mehrstoffsysteme, insbesondere auf binäre Mischungen, ausgedehnt werden können.

Von DALTON<sup>1</sup> rührt die einfachste Annahme über den Druck eines Gasgemisches her; danach soll sich, unabhängig von der speziellen Zustandsgleichung, der Gesamtdruck additiv aus den Teildrücken der Komponenten zusammensetzen. Hat ein Gemisch  $i = 1, 2, 3 \dots$  Komponenten, die  $n_i = n_1, n_2, n_3 \dots$  Mole beitragen, und befinden sich diese Teile alle auf gleicher Temperatur  $T$  und bei gleichem Volumen  $V$ , und ist für jede Komponente einzeln die Zustandsgleichung  $p_i = f_i(V, T, n_i)$  gegeben, so soll nach dem DALTONSchen Gesetz der Gesamtdruck (21,1)

$$p = f_1(V, T, n_1) + f_2(V, T, n_2) + f_3(V, T, n_3) + \dots$$

sein. Die Größe  $p \cdot n_i$  wird dabei als Teildruck oder Partialdruck bezeichnet. Auf dasselbe Gesetz führt nach den Untersuchungen von LURIE und GILLESPIE<sup>2</sup> der Ansatz von GIBBS<sup>3</sup>, wonach der Gesamtdruck gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase ist, wenn diese sich getrennt bei gleicher Temperatur und gleichem chemischen Potential wie im Gemisch befinden.

AMAGAT<sup>4</sup> folgerte aus seinen Kompressibilitätsmessungen an  $O_2, N_2$  und Luft, daß das Volumen einer Gasmischung gleich der Summe der Volumina der einzelnen Gase ist, wenn sich diese auf derselben Temperatur und unter demselben Druck wie das Gemenge befinden. Analytisch soll demnach das Gesamtvolumen

$$(21,2) \quad V = F_1(p, T, n_1) + F_2(p, T, n_2) + F_3(p, T, n_3) + \dots$$

sein, worin die  $V_i = F_i(p, T, n_i)$  die Zustandsgleichungen der reinen Gase für sich bedeuten. LEWIS und RANDALL<sup>5</sup> haben versucht, Gasgemische thermodynamisch als ideale Lösungen zu behandeln, in welchem Falle man nach GILLESPIE<sup>6</sup> wiederum auf das AMAGATSche Gesetz geführt wird.

Sowohl allgemeine Überlegungen, wie Folgerungen aus der statistischen Mechanik<sup>7</sup> liefern das Ergebnis, daß die Zustandsgleichung von Gasgemischen dieselbe Form wie diejenige reiner Gase haben müsse; es erhebt sich demnach

<sup>1</sup> F. DALTON: Gilberts Ann. Physik Bd. 12 (1802) S. 385; Bd. 15 (1803) S. 1.

<sup>2</sup> E. LURIE and L. F. GILLESPIE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 49 (1927) S. 1146.

<sup>3</sup> J. W. GIBBS: The Scientific Papers of J. W. GIBBS, New York Bd. 1 (1906) S. 155.

<sup>4</sup> E. H. AMAGAT: Ann. Chim. physic. Bd. 5 (1880) S. 19, 384; C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 127 (1898) S. 88.

<sup>5</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL: Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New York, S. 226. 1923.

<sup>6</sup> L. F. GILLESPIE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 47 (1927) S. 305; Bd. 48 (1926) S. 28; Physic. Rev. Bd. 34 (1929) S. 352, 1605.

<sup>7</sup> R. H. FOWLER: Statistical Mechanics, Cambridge, S. 206. 1929.

die Frage, wie die Konstanten der Zustandsgleichung chemisch nicht miteinander reagierender Gasgemische aus den Zahlenwerten für reine Gase abzuleiten sind. Theoretisch sollte eine Konstante  $b_x$  eines binären Gemisches allgemein als quadratische Form der Konstanten  $b_1$  und  $b_2$  der beiden reinen Gase 1 und 2 und ihrer Molzahlen  $x_1$  und  $x_2 = 1 - x_1$  darzustellen sein:

$$(21,3) \quad b_x = b_1 x_1^2 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_2 x_2^2;$$

die „Wechselwirkungskonstante“  $b_{12}$  trägt dabei der gegenseitigen Beeinflussung ungleichartiger Moleküle Rechnung. Eine genauere Berechnung von  $b_{12}$  setzt einstweilen noch nicht vorhandene Kenntnisse über den elektrischen Aufbau der Moleküle voraus; so hat man sich mindestens einstweilen mit der experimentellen Prüfung folgender drei Ansätze begnügen müssen: 1.  $b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$  („lineare Mittelung“); 2.  $b_{12} = (b_1 b_2)^{1/2}$  („geometrische Mittelung“); 3.  $b_{12}^{1/3} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)^{1/3}$  („LORENTZscher Ansatz“)<sup>1</sup>. Die arithmetische Mittelung haben VAN DER WAALS und BERTHELOT<sup>2</sup> für das Kovolumen  $b$  ihrer Gleichungen angewandt; die geometrische Mittelung, bei der einfach  $b_x = b_1 x_1 + b_2 x_2$  wird, haben GALITZINE<sup>3</sup> und BERTHELOT für die Kohäsionskonstante  $a$  benutzt. Meistens<sup>4</sup> ist festgestellt worden, daß die AMAGATSCHE Forderung von der Additivität der Volumina besser erfüllt ist als die DALTONSCHE von derjenigen der Drucke. Aber schon bei mäßig hohen Drucken, bei denen stärkere Abweichungen vom idealen Gasgesetz auftreten, beobachtet man im allgemeinen höhere Drucke und größere Volumina der Mischungen, als man sie additiv aus den  $p$ - und  $V$ -Werten der einzelnen reinen Gase berechnet; beispielsweise beträgt für ein Gemisch 3 H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> bei 50° C der additiv berechnete Druck 750 Atm. in dem Falle, in dem 977 Atm., also ein um 23,3% höherer Druck, beobachtet wurden. Diese Abweichungen erreichen einen Höchstwert bei mäßigen Drucken, um bei wachsendem Druck wieder geringer zu werden. Ein Beispiel hierfür gibt die folgende Tabelle 24, nach Messungen von MASSON und DOLLEY<sup>5</sup>, in der für

Tabelle 24. Abweichungen vom Gesetz der additiven Volumina in  
 100 {  $\frac{\text{Volumen der Mischung bei } p \text{ [Atm.]}}{\text{Summe der getrennten Volumina bei } p \text{ [Atm.]}} - 1$  } und der additiven  
 Drucke in [Atm.] bei Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Mischungen von 24,95° C und Drucken zwischen  
 30 und 124 [Atm.] nach MASSON und DOLLEY.

$p$ [Atm.]	Abweichungen vom additiven Volumen [%]					Abweichungen vom additiven Druck [Atm.]				
	% - Gehalt des Äthylens									
	24,74	49,95	59,86	70,72	90,06	24,74	49,95	59,86	70,72	90,06
30	2,15	2,7	3,2	3,1	1,25	0,75	0,85	0,9	0,7	0,45
40	3,35	5,3	5,5	5,5	2,7	1,05	1,6	1,6	1,4	0,7
50	5,0	8,4	9,1	9,35	5,35	1,7	2,7	2,7	2,25	1,2
60	7,7	13,7	15,4	16,4	11,1	2,35	3,9	4,0	3,55	1,8
70	10,75	21,5	25,1	28,1	22,8	3,35	5,45	5,7	4,85	1,95
75	11,65	23,8	28,0	31,5	24,65	3,9	6,2	6,35	5,2	1,5
80	11,75	24,0	28,0	31,3	21,3	4,3	6,8	6,4	5,25	0,75
90	11,1	21,6	24,5	25,5	11,1	5,2	7,65	7,25	4,9	-1,0
100	9,9	17,95	19,0	18,2	3,7	6,05	8,0	7,1	4,0	-3,0
110	8,7	14,3	14,1	11,6	-0,05	6,6	8,15	6,7	2,7	-5,25
120	7,5	10,9	9,7	6,4	-2,05	—	—	—	—	-8,05
125	6,9	9,35	7,7	4,55	-2,65	—	—	—	—	-9,05

<sup>1</sup> H. A. LORENTZ: Wied. Ann. Physik Bd. 12 (1881) S. 127, 660.

<sup>2</sup> D. BERTHELOT: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 126 (1898) S. 170, 1857.

<sup>3</sup> B. GALITZINE: Wied. Ann. Physik Bd. 41 (1890) S. 770.

<sup>4</sup> F. M. PENNING: Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 166; W. HOLBORN u. J. OTTO: Z. Physik Bd. 23 (1924) S. 77.

<sup>5</sup> J. MASSON and L. G. F. DOLLEY: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 103 (1923) S. 524.



Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gemische bei 24,95° C die prozentische Abweichung vom Gesetz der additiven Volumina  $V = 100 \left( \frac{\text{Volumen der Mischung bei } p \text{ [Atm.]} }{\text{Summe der Einzelvolumina bei } p \text{ [Atm.]} } - 1 \right)$  und die Abweichungen vom Gesetz der additiven Drucke in  $p$  [Atm.] verzeichnet sind: der Äthylengehalt ist in Volumprozenten der Summe der Einzelvolumina bei 24,95° C und  $p = 1$  [Atm.] angegeben. Hier wie bei den untersuchten O<sub>2</sub>-Ar-Mischungen sind ausnahmsweise die Abweichungen vom AMAGATSchen größer als vom DALTONSchen Gesetz.

Selbstverständlich kann man nicht erwarten, daß eine thermische Zustandsgleichung das Verhalten von Gasgemischen genau wiedergibt, wenn sie schon bei der Beschreibung reiner Gase teilweise versagt; deshalb übergehen wir hier die rechnerischen Versuche mit älteren Zustandsgleichungen und beschränken uns auf die Anwendung der durch ihre Erfolge an Einstoffsystemen bewährten BEATTIE-BRIDGEMANSchen Gleichung, die von BEATTIE und IKEHARA<sup>1</sup> bei fast allen verfügbaren Messungen an Gemischen kritisch erprobt worden ist. Die genaueren experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet führen wir ihrer technischen Bedeutung wegen einzeln an:

1. KUENEN, VERSCHOYLE und VAN URK<sup>2</sup> haben die Kompressibilität von zwei O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen untersucht; diese Messungen werden hier nicht berücksichtigt, da sich N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in ihrem kritischen Verhalten usw. wenig voneinander unterscheiden, weshalb wir auch die Luft mit den Einstoffsystemen zusammen behandeln konnten.

2. Die oben erwähnten Kompressibilitätsmessungen von MASSON und DOLLEY<sup>3</sup> an fünf Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Mischungen, einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch und den drei reinen Gasen für sich sind alle bei 24,95° C im Bereich von 30 bis 125 Atm. ausgeführt.

3. Von VERSCHOYLE<sup>4</sup> rühren Messungen der Zusammendrückbarkeit an H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Gemischen und den beiden reinen Gasen für sich bei 0° und 20° C bis zu Drucken von 200 Atm. her.

4. KEYES und BURKS<sup>5</sup> haben die Kompressibilität dreier N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Mischungen und von CH<sub>4</sub> allein zwischen 0° und 200° C bis zu Höchstdrucken von 300 Atm. untersucht; die Zusammendrückbarkeit des reinen N<sub>2</sub> hatten schon vorher SMITH und TAYLOR<sup>6</sup> in derselben Anordnung bestimmt.

5. Die umfangreichen Kompressibilitätsmessungen von BARTLETT, CUPPLES und TREMEARNE<sup>7</sup> beziehen sich auf ein 3 H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>-Gemisch und auf reinen H<sub>2</sub> und sind zwischen 0° und 400° C unter Anwendung von Drucken bis zu 1000 Atm. ausgeführt worden. Leider werden gerade diese Messungen von BEATTIE und IKEHARA nicht miterfaßt.

6. GIBBY, TANNER und MASSON<sup>8</sup> haben die Zusammendrückbarkeit eines He + H<sub>2</sub>-Gemisches und des reinen He und H<sub>2</sub> zwischen 25° und 175° C und die verschiedener anderer Konzentrationen bei 25° C ermittelt und daraus die Konstanten  $A$  und  $B$  der Virialgleichung  $pV = RT + Bp$  errechnet. Dabei

<sup>1</sup> J. A. BEATTIE and S. IKEHARA: Proc. Amer. Acad. Bd. 64 (1930) S. 127.

<sup>2</sup> J. P. KUENEN, T. T. H. VERSCHOYLE en A. TH. VAN URK: Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 161.

<sup>3</sup> Siehe Fußnote 5 S. 42.

<sup>4</sup> T. T. H. VERSCHOYLE: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 111 (1926) S. 552.

<sup>5</sup> F. G. KEYES and H. G. BURKS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 49 (1927) S. 1403; Bd. 50 (1928) S. 1100.

<sup>6</sup> L. B. SMITH and R. S. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. Bd. 45 (1923) S. 2107; Bd. 48 (1926) S. 3122.

<sup>7</sup> E. P. BARTLETT, H. L. CUPPLES and T. H. TREMEARNE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 50 (1928) S. 1275.

<sup>8</sup> C. W. GIBBY, C. C. TANNER and J. MASSON: Proc. Roy., Soc. Lond. (A) Bd. 122 (1929) S. 283.

ergab sich die auffallende Tatsache, daß ein Gemisch mit etwa 30% He-Gehalt weniger zusammendrückbar ist als jeder der beiden Bestandteile. Auch hier ist der Einfluß des  $H_2$  auf die Eigenschaften des Gemisches, in Übereinstimmung mit den anderen Forschern, am größten.

SCOTT<sup>1</sup> hat Kompressibilitätsmessungen von drei  $H_2 + Co$ -Gemischen und den beiden reinen Gasen bei 25° C bei Drucken bis zu 170 Atm. ausgeführt und die entsprechenden Beobachtungen an den beiden getrennten Gasen hinzugefügt.

Auf dieses Beobachtungsmaterial haben BEATTIE und IKEHARA die BEATTIE-BRIDGEMANSche Zustandsgleichung angewendet und untersucht, welche der drei Arten, die Koeffizienten des Gemisches aus denen der reinen Gase zu kombinieren, am erfolgreichsten ist. Die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Zustandsgleichung

$$(20,1b) \quad p = \frac{RT(1-c/V T^3)}{V^2} (V + B_0(1-b/V)) - \frac{A_0}{V_2} (1-a/V)$$

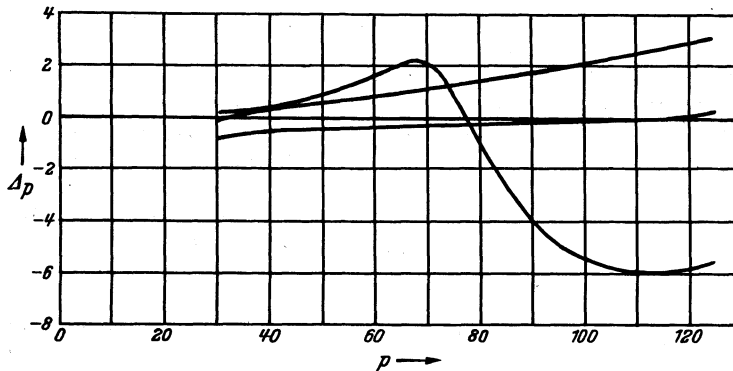


Abb. 10. Prozentische Abweichung  $\Delta p$  [Atm.] zwischen gemessenen (vgl. Tabelle 24) und berechneten Drucken des Gasgemisches 49,92% Ar + 50,08%  $C_2H_4$  bei 24,95° C in Abhängigkeit vom Druck  $p$  [Atm.], nach BEATTIE und IKEHARA. Die Berechnung der Drucke geschah 1. durch LORENTZsche Konstantenmittelung:  $b_{12}^{1/2} = \frac{1}{2} b_1 + b_2$ )<sup>1/2</sup> (rechts, oberste Kurve), 2. durch lineare Mittelung:  $b_{12} = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$  (mittlere Kurve) und 3. durch geometrische Mittelung:  $b_{12} = (b_1 \cdot b_2)^{1/2}$  (unterste Kurve).

haben auf den berechneten Druck meist keinen ausschlaggebenden Einfluß, weshalb sie alle einfach linear zusammengesetzt werden können entsprechend der Gleichung z. B. für die Konstante  $b$

$$(21,3) \quad b_x = b_1 x_1 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_2 x_2^2; \quad b_{12} = \frac{1}{2} (b_1 + b_2),$$

wobei  $x_1$  wieder den molaren Anteil des Gases 1 am Gemisch und  $x_2 = 1 - x_1$  denjenigen des Gases 2 bedeutet. Für  $A_0$  wurde in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen die geometrische Mitteilung angewendet, die zu  $A_{0_x} = A_{0_1} x_1 + A_{0_2} x_2$  führt.

Die rechnerischen Versuche, welche Art der Mittelbildung die Experimente am besten wiedergibt, erstrecken sich somit lediglich auf die Konstante  $B_{0_x}$  der Gemische. In 24 Diagrammen stellen die Autoren die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Drucken in Abhängigkeit vom Druck dar; man sieht anschaulich (vgl. z. B. Abb. 10), daß die geometrische Mittelung im allgemeinen am wenigsten befriedigt und daß im übrigen die lineare Mittelbildung dem LORENTZschen Ansatz meistens etwas überlegen zu sein scheint; umgekehrt werden die SCOTTschen Versuche an  $H_2$ -CO-Mischungen am besten durch die LORENTZsche Formel wiedergegeben. Diese Differenzen spielen aber

<sup>1</sup> G. A. SCOTT: Proc. Roy. Soc. Lond. (A) Bd. 125 (1929) S. 330.

nur dann eine Rolle, wenn die einzelnen Komponenten des Gemisches einander sehr unähnliche Gase sind. Die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Drucken betragen im allgemeinen nur einige Promille und erreichen lediglich bei den höchsten Drucken z. B. der Versuche von KEYES und BURKS etwa 2%. Wenn somit auch weitere Anstrengungen in der Erforschung der Thermodynamik der Gemische nicht überflüssig erscheinen, so dürften doch andererseits die Erfolge der Beattie-Bridgeman-Gleichung bei der Beschreibung der Mischungen technisch vielfach ausreichend und die Ableitung der kalorischen Daten erlauben.

### III. Die Temperaturabhängigkeit der kalorischen Daten im idealen Gaszustand.

#### A. Zustandssumme und Energiequanten.

##### 1. Die Zustandssumme und ihr Zusammenhang mit den kalorischen Daten.

§ 22. Die Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der kalorischen Daten haben uns gezeigt, daß diese Größen keineswegs unabhängig von der Temperatur sind; wenn wir trotzdem die Druckabhängigkeit von der Temperaturabhängigkeit gesondert behandelt haben, so wird dies dadurch gerechtfertigt, daß man die Temperaturabhängigkeit der auf den idealen Gaszustand ( $p=0$ ) extrapolierten kalorischen Größen nach gänzlich anderen, in diesem Teil zu besprechenden Methoden meistens sehr genau berechnen kann. Den Weg dazu zeigt die statistische Mechanik, die uns die grundlegenden Beziehungen zwischen den thermodynamischen Größen durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf das durchschnittliche Verhalten großer Mengen von Molekülen liefert, und die damit die genaue Kenntnis und Beschreibung aller Vorgänge an jedem einzelnen Molekül überflüssig macht.

Nach BOLTZMANN hängt die Entropie  $S$  mit der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit“  $W$  von  $N$  gleichen und — bis auf die Zusammenstöße — voneinander unabhängigen Molekülen der Gesamtenergie  $U$  gemäß  $S = k \cdot \ln W + \text{const}$  zusammen;  $W$  ist die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des betreffenden makroskopischen Zustandes<sup>1</sup> und  $k = R/N$  bedeutet die Gaskonstante je Molekül (BOLTZMANNsche Konstante  $k = 1,372 \cdot 10^{-16}$  erg/Grad; LOSCHMIDT-sche Anzahl der Moleküle je Mol  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ ) und const verschwindet nach dem NERNSTschen Theorem in der PLANCKschen Fassung. Versteht man unter der Zustandssumme oder Verteilungsfunktion die Reihe

$$(22,1) \quad Z = g_0 \cdot e^{-\varepsilon_0/R T} + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/R T} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/R T},$$

so gilt für das  $kg$ -Atom oder  $kg$ -Molekül

$$(22,2) \quad S = k \cdot N \cdot \ln W = k \cdot N \cdot \ln Z + U/T;$$

hierbei ist gemäß der experimentell schon lange gesicherten „Quantentheorie“ angenommen, daß ein Molekül nicht beliebige Energiebeträge, sondern nur ganz bestimmte diskrete Energiebeträge („Quanten“)  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$  aufnehmen kann. Die Größe  $g_n$ , „a priori-Gewicht“, „statistisches Gewicht“ oder „Entartungsgrad“ genannt, gibt an, wie vielfach der  $n$ -te Energiezustand realisierbar ist.

Die Bedeutung dieses Ansatzes liegt darin, daß man nach gelungener experimenteller Ermittlung der  $\varepsilon_n$  und  $g_n$  die Entropien der Gase im idealen

<sup>1</sup> Vgl. M. PLANCK: Wärmestrahlung, S. 126. Leipzig 1921.

Zustand und damit auch alle anderen kalorischen Größen für beliebige Temperaturen berechnen kann; die Bedeutung dieses Verfahrens ist um so größer, als die spezifischen Wärmen der Gase bei höheren Temperaturen infolge der abnehmenden Dichte  $d = p/R \cdot T$  sehr klein gegen die Wärmekapazität des Kalorimeters werden und damit einer genauen Messung große Schwierigkeiten bieten.

Ebenso wie die Entropie

$$(22,3) \quad \left\{ \begin{aligned} S = N \frac{\partial}{\partial T} (N \cdot T \cdot k \cdot \ln Z)_v &= k \cdot N \cdot \left( \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = R \left[ \ln \sum g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T} \right. \\ &\left. + \frac{1}{k \cdot T} \cdot \frac{\sum \varepsilon_n \cdot g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}}{\sum g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}} \right] \end{aligned} \right.$$

lassen sich auch die anderen kalorischen Größen direkt aus der Zustandssumme ableiten. Die innere Energie abzüglich der Nullpunktsenergie ( $U^0 = U - U_{T=0^\circ}$ )

$$(22,4) \quad U^0 = k \cdot N \cdot T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \frac{\sum g_n \varepsilon_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}}{\sum g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}}$$

ergibt durch Differentiation nach  $T$  die spezifische Wärme

$$(22,5) \quad \left\{ \begin{aligned} C_v = (\partial U^0 / \partial T)_v &= -k \cdot N \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/T)} \right)_v = \frac{N}{k \cdot T^2} \left[ \frac{\sum \varepsilon_n^2 \cdot g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}}{\sum g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}} \right. \\ &\left. - \left( \frac{\sum \varepsilon_n \cdot g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}}{\sum g_n \cdot e^{-\varepsilon_n/k \cdot T}} \right)^2 \right] \end{aligned} \right.$$

Damit sind auch  $H = U^0 + k \cdot N \cdot T$  und  $C_p = C_v + k \cdot N$  sowie die freie Energie  $F = U^0 - T \cdot S$  und die freie Enthalpie  $G = U^0 - T \cdot S + k \cdot N \cdot T = H - T \cdot S$  durch die Zustandssumme bestimmt; rechnet man mit  $N$  Molekülen = 1 kmol, so wird  $k \cdot N = R = 1,986$  [kcal/kmol · Grad].

Da sich  $\varepsilon_0 : \varepsilon_1 : \varepsilon_2 \dots$  angenähert wie 1 : 2 : 3 ... verhalten, spielt bei tiefen Temperaturen nur das erste Glied der Zustandssumme  $g_0 \cdot e^{-\varepsilon_0/k \cdot T}$  eine Rolle; gewöhnlich wählt man als Bezugstemperatur  $T = 0^\circ$  abs und setzt  $\varepsilon_0 = 0$ , d. h. man versteht unter der Energie  $U$  die Differenz zwischen der absoluten Energie  $U^0$  und der Nullpunktsenergie  $U_0$ ; da ferner die stufenweise Energieaufnahme der Moleküle nur auf die sog. inneren Freiheitsgrade, besonders die Schwingungs- und Rotationsenergie zutrifft, zerlegt man die Zustandssumme in  $Z = Z_{tr} \cdot Z_i$ , wobei  $Z_i$  den Anteil der inneren Energie und  $Z_{tr}$  der Translationsenergie Rechnung trägt. Die Translationsenergie wird durch die geradlinige Fortbewegungsmöglichkeit der Molekülschwerpunkte verursacht und beträgt entsprechend den drei Koordinaten des Raumes  $\frac{3}{2} k \cdot N \cdot T$  [kcal/kmol], nach dem schon von BOLTZMANN angegebenen Gleichverteilungssatz, wonach die spezifische Wärme eines Moleküls je Freiheitsgrad  $\frac{1}{2} k \cdot N \cdot T$  [kcal/kmol · Grad] ausmacht; für die inneren Freiheitsgrade der Rotation, Schwingung usw. wird im allgemeinen der Wert  $U_i = \frac{1}{2} k \cdot N \cdot T$  [kcal/kmol], wie die Experimente im Gegensatz zu den alten BOLTZMANNschen Annahmen zeigen, nur bei genügend hoher Temperatur als Grenzwert erreicht. Entsprechend können wir die innere Energie zerlegt mit

$$(22,6) \quad U^0 - U_0 = \frac{3}{2} R \cdot T + R \cdot T^2 \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T}$$

anschreiben. Zur Berechnung von  $Z_i$  gibt es offenbar zwei Möglichkeiten: Entweder man führt die Differentiation der Zustandssumme gliedweise durch,

<sup>1</sup> Erstmals abgeleitet von F. REICHE [Ann. Physik Bd. 58 (1919) S. 657].

oder aber man versucht die  $g_n$  und  $e_n$  analytisch durch einen geschlossenen Ausdruck darzustellen, dessen Ableitung nach  $T$  dann auf einmal gebildet werden kann. Die quantenstatistische Berechnung der kalorischen Daten idealer Gase beruht also auf der genauen experimentellen Ermittlung der Entartungsgrade und Energiestufen der Moleküle, die wir im folgenden Abschnitt besprechen wollen<sup>1</sup>.

## 2. Die spektroskopische Ermittlung der Energiequanten.

Das Verfahren, die kalorischen Daten idealer Gase aus der Zustandssumme zu berechnen, läßt sich anschaulich folgendermaßen darstellen: Im idealen Gas treten keine Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen auf; deshalb ist die innere Energie des Gases einfach gleich der Summe der Energien der einzelnen Moleküle. Die Energie eines einzelnen Moleküls besteht aus der Translationsenergie, die mit  $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$  [kcal/kmol] bereits bekannt ist, aus der Rotationsenergie, aus der Energie der Schwingungen der Atome oder Atomgruppen innerhalb eines Moleküls und der Anregungsenergie der Elektronen. Diese beiden letzten Anteile haben wir also noch zu ermitteln.

Ein besonders einfacher experimenteller Weg dazu bietet sich bei sog. polaren Molekülen, d. h. solchen, die durch die elektrostatischen Kräfte zwischen positiv und negativ geladenen Atomen zusammengehalten werden; wenn solche elektrische Ladungsträger schwingen oder rotieren, so muß nach der Elektrodynamik eine elektromagnetische Schwingung ausgesandt werden, die je nach der Geschwindigkeit der Rotation oder Oszillation als ultrarotes, sichtbares oder ultraviolettes Licht auftreten. Damit läßt sich eine Berechnung kalorischer Daten aus Lichtwellenlängenmessungen durchführen, die gewöhnlich unvergleichlich genauer als etwa thermometrische Messungen ausfallen.

Der Zusammenhang zwischen der Energie und der ausgesandten Lichtfrequenz ist nicht ohne weiteres aus der „klassischen“ Mechanik zu berechnen, denn wir wissen ja, daß atomare Gebilde nicht beliebige Energiemengen aufnehmen oder aussenden können, sondern nur ganzzahlige Vielfache eines bestimmten „Energiequantums“. Diese Gesetzmäßigkeit hatte M. PLANCK 1900 durch mathematische Analyse der Gesetze der schwarzen Strahlung abgeleitet, die damals in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt experimentell festgelegt worden waren; der quantentheoretische Zusammenhang zwischen Energie und Strahlung ist in der „BOHRschen Frequenzbedingung“ ausgesprochen, wonach für atomare Gebilde der Übergang von einem Energiezustand  $\varepsilon_1$  zu einem anderen  $\varepsilon_2$  mit einer Strahlung der Frequenz  $\nu'$  verknüpft ist, die der Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand proportional ist:

$$(22,7) \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = h \cdot \nu',$$

wobei das PLANCKsche Wirkungsquantum  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  [erg · sec] als neue universelle Naturkonstante auftritt. Springt also ein Molekül von einem Zustand höherer Energie  $\varepsilon_1$  in den energieärmeren  $\varepsilon_2$ , so wird Licht emittiert; umgekehrt kann ein Molekül auch Licht einer passenden Frequenz absorbieren und dadurch von  $\varepsilon_2$  in den energiereicheren Zustand  $\varepsilon_1$  gehoben werden.

Zerlegen wir die Zustandssumme der inneren Freiheitsgrade  $Z_i$  unter der Annahme gegenseitiger Unabhängigkeit der rotatorischen und oszillatorischen Energie in  $Z_i = Z_{el} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{osz}$ , so können wir zwar die Oszillationsquanten  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  usw. nach (22,7) in  $Z_{osz}$  einsetzen; dagegen müssen wir die Energiestufen der Rotation erst noch aus der Rotationsfrequenz und dem Trägheitsmoment der Moleküle berechnen, was im folgenden Abschnitt geschehen soll.

<sup>1</sup> Eine eingehendere Darstellung für theoretisch vorgebildete Leser gibt H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 39 (1933) S. 758, 895.

## a) Aus dem Rotationsspektrum.

§ 23. Der Einfachheit halber nehmen wir ein zweiatomiges Molekül an, das hantelförmig gebaut sei; der Umdrehung dieses Moleküls um die Verbindungslinie der beiden Atome kommt ein verschwindend kleines Trägheitsmoment zu ( $J_3 = 0$ ), während bei der Rotation um zwei zur Verbindungslinie und aufeinander senkrechte Achsen zwei einander gleiche Trägheitsmomente  $J = J_1 = J_2$  auftreten. Die kinetische Energie der Hantel ist, wenn man den Drehungswinkel  $\varphi$  als Lagekoordinate wählt,  $U_{\text{kin}} = \frac{1}{2} J \cdot \omega^2$ , wobei  $\omega = d\varphi/dt$  die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Der Lagekoordinate  $q$  (hier zu  $\varphi$  gewählt), stellt man in der höheren Mechanik die Impulskoordinate  $p$  gegenüber, die durch  $dU_{\text{kin}}/dq$  definiert ist, wobei  $\dot{q} = dq/dt$  ist. Die BOHRsche Quantenbedingung verlangt nun, daß das „Phasenintegral“  $\oint p \cdot dq$ , erstreckt über den ganzen Veränderlichkeitsbereich von  $q$ , also z. B. von  $q_{\text{min}}$  über  $q_{\text{max}}$  wieder zurück nach  $q_{\text{min}}$ , ein ganzzahliges Vielfaches  $m$  von  $h$  wird:

$$(23,1) \quad \oint p \cdot dq = m \cdot h;$$

in unserem Falle wird die Impulskoordinate  $p = J \cdot \omega$  und das zu „quantelnde“ Phasenintegral

$$(23,2) \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi = J \cdot \omega \cdot 2 \cdot \pi = m \cdot h,$$

worin die Impulskoordinate gleich der doppelten Flächengeschwindigkeit angesetzt ist, die entsprechend dem zweiten KEPLERSchen Satz konstant bleibt; der  $m$ -te Quantenzustand besitzt also die Energie ( $\frac{1}{2} \omega^2 \cdot J$ )

$$(23,3) \quad \varepsilon_m = m^2 h^2 / 8 \pi^2 J,$$

und wenn das Molekül vom  $m$ -ten auf den  $(m-1)$ -ten Energiezustand herabspringt (größere Sprünge als  $\Delta m = \pm 1$  treten nicht auf), wird nach der BOHRschen Frequenzbedingung Licht der Frequenz

$$(23,4) \quad \nu' = \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_{m-1})}{h} = h(2m+1)/8\pi^2 J = 2cB(m+1/2); \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot J}$$

ausgesandt; in den spektroskopischen Tabellen findet man statt der Frequenz  $\nu'$  die „Wellenzahl“  $\nu = 1/\lambda = \nu'/c$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben.

Danach sollte das „Rotationsspektrum“ aus einer Reihe von im Frequenzmaß (nicht der Wellenlänge nach!) äquidistanten Linien bestehen, und die Abschätzung von  $J$ , etwa aus der bekannten Masse und dem größenordnungsgemäß bekannten Durchmesser der Moleküle, läßt darauf schließen, daß diese Spektren im fernen Ultrarot liegen müssen, etwa bei einer Wellenlänge von  $\sim 100 \mu$ .

Entsprechende Messungen gelangen erstmals M. CZERNY<sup>1</sup>, der das kontinuierliche Licht eines Auerbrenners durch ein mit dünnen Zelluloidhäutchen verschlossenes und mit HCl-Gas gefülltes Rohr fallen ließ und anschließend das hindurchgetretene Licht mit einem Steinsalzprisma spektral zerlegte. Hierbei zeigte es sich, daß tatsächlich im HCl eine Reihe von Lichtfrequenzen verschluckt werden, die voneinander merklich gleichen Frequenzabstand haben. Die folgende Tabelle 25 führt in der ersten Spalte die von CZERNY beobachteten Wellenlängen der Absorption an, in der zweiten Spalte die hieraus berechneten und auf das Vakuum reduzierten Wellenzahlen  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) und in der vierten diejenigen Frequenzen, die nach der quantentheoretischen Formel (23,4)  $\nu_{\text{rot}} = 2B(m+1/2)$  mit den  $m$ -Werten der dritten Spalte berechnet sind. Die an sich nicht schlechte Übereinstimmung wird noch bedeutend verbessert, wenn

<sup>1</sup> M. CZERNY: Z. Physik Bd. 34 (1925) S. 227.

man statt mit  $\nu_{\text{rot}} = 2 B(m + 1/2)$  mit

$$(23,5) \quad \nu_{\text{rot}} = 2 B m; \quad B = h/8 \pi^2 c J$$

rechnet, wie es die fünfte Spalte zeigt. Diese Erfahrung, daß man die Rotationsquantenzahl praktisch um  $1/2$  zu erniedrigen hat<sup>1</sup>, ist zwar vom Standpunkt der älteren Quantentheorie aus unverständlich, wird aber von der neueren Quantenmechanik<sup>2</sup> sogar gefordert. Infolgedessen benutzen wir diese Formel (23,5) zur Berechnung der Rotationsquanten für die Zustandssumme  $Z_{\text{rot}}$ .

Ähnliche Rotationsspektren hat CZERNY auch für andere polare Moleküle wie HBr, HF und HJ nachweisen können; ein anderes Bild erhält man bei mehratomigen Molekülen, z. B. für H<sub>2</sub>O-Dampf, wo entsprechend den drei im allgemeinen verschiedenen Hauptträgheitsmomenten drei Rotationsspektren verschiedenen Linienabstandes auftreten; handelt es sich bei den vielatomigen Molekülen um solche von gestrecktem Bau (z. B. CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), so tritt naturgemäß wie bei den hantelförmigen Molekülen nur ein Trägheitsmoment und nur ein Rotationsspektrum auf.

Tabelle 25. Absorptionslinien des Rotationsspektrums von Chlorwasserstoff.

Gemessen		Berechnet		
$\lambda$ [ $\mu$ ]	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$m$	$\nu = 2 B(m + 1/2)$	$\nu = 2 B m$
96,0	104,1	5	113	103,77
80,45	124,30	6	133	124,41
68,95	145,03	7	154	145,00
60,40	165,57	8	174	165,51
55,83	185,77	9	195	185,95
48,49	206,24	10	215	206,30
44,15	226,50	11	236	226,55

#### b) Aus dem Rotationsschwingungsspektrum.

§ 24. Ähnliche Spektren findet man in dem der Messung besser zugänglichen kurzwelligeren Ultrarot; die Vielfältigkeit dieser Spektren erklärt sich durch das gleichzeitige Auftreten von Rotations- und Oszillationsquantensprüngen, und die Lage der Linien in einem Spektralbereich von etwa 100mal kürzerer Wellenlänge zeigt, daß die Oszillationsquanten entsprechend größer sind als Rotationsenergiestufen.

Betrachten wir wieder der Einfachheit halber ein hantelförmiges Molekül, so sind dessen beide Atome tatsächlich nicht starr verbunden, sondern sie befinden sich in einer Gleichgewichtslage, um die sie Schwingungen ausführen. Nimmt man für diese Schwingung in 1. Näherung eine quasielastische Kraft  $f \cdot r$  an, und sei  $r$  die Entfernung aus der Ruhelage und  $\mu$  die reduzierte Masse des Moleküls, die aus den beiden Atommassen  $m_1$  und  $m_2$  gemäß  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$  berechnet wird, so liefert die Mechanik eine Schwingungsfrequenz von  $\nu'_0 = \frac{\sqrt{f/\mu}}{2\pi}$ .

Die Schwingungsenergie des Moleküls im  $n$ -ten Quantenzustand beträgt nach PLANCK  $\varepsilon_n = n \cdot c \cdot h \cdot \nu_0$ ; im  $n$ -ten Oszillations- und  $m$ -ten Rotationszustand beläuft sich demnach die Energie auf

$$(24,1) \quad \varepsilon_{nm} = n \cdot c \cdot h \cdot \nu_0 + m^2 h^2 / 8 \cdot \pi^2 \cdot J;$$

wenn die Schwingungsquantenzahl  $n$  sich um 1 erniedrigt, kann wegen der Kleinheit des Rotations- gegen das Schwingungsquantum gleichzeitig die Rotationsquantenzahl  $m$  statt abzunehmen auch zunehmen, ohne daß dadurch die Gesamtenergie des Moleküls zunähme und damit statt Emission Absorption einträte. Dementsprechend erhält man ein Liniensystem der Form

$$(24,2) \quad \nu = \nu_0 + h(\pm 2m + 1)/8 \pi^2 \cdot J = \nu_0 + 2 B(\pm m + 1/2),$$

falls man wieder nach der älteren Quantentheorie mit ganzzahligen  $m$  rechnet.

In Wirklichkeit ist die Bindung der Atome an ihre Ruhelage im Atom nicht genau proportional der Schwingungsweite, und deshalb emittiert und absorbiert

<sup>1</sup> A. KRATZER: Ann. Physik Bd. 71 (1923) S. 84.

<sup>2</sup> W. HEISENBERG: Z. Physik Bd. 33 (1925) S. 879.

ein Molekül als anharmonischer Oszillator auch „Oberbanden“, bei denen das Oszillationsquantum um mehrere statt nur um ein Quant  $hc\nu_0$  springt, wobei diese Oberbanden dann nicht ganz genau bei der doppelten, dreifachen usw. Frequenz liegen; vielmehr hat man nach KRATZER<sup>1</sup> die Schwingungsquanten genauer nach

$$(24,3) \quad \varepsilon_n = n c h \cdot \nu_0 (1 - \beta n + \dots),$$

also durch eine nach Potenzen von  $\beta n$  steigende Reihe anzusetzen, in der die aus den Linienabständen bestimmte kleine Größe  $\beta$  eine auch für die Berechnung der Zunahme der spezifischen Wärme infolge anharmonischer Bindung wichtige Größe ist.

Bei mehratomigen Molekülen sind eine größere Anzahl von Eigenschwingungen der Atome im Molekülverband möglich, wodurch mehrere überlagerte Rotationsschwingungsspektren auftreten, deren Entwirrung nicht immer gelungen ist.

### c) Aus dem Bandenspektrum mit Elektronensprung.

§ 25. Bietet so das ultrarote Spektrum die Möglichkeit, die Rotations- und Schwingungsenergie polarer Moleküle spektroskopisch zu messen, so versagt diese Methode bei den nichtpolaren Molekülen, die aus elektrisch neutralen Atomen bestehen und statt durch elektrostatische Kräfte durch die das Gesamtmolekül umlaufenden Elektronen zusammengehalten werden; denn solche Gebilde ohne entgegengesetzte elektrische Ladungen können nach der Elektrodynamik keine Eigenschwingungen aussenden oder absorbieren.

Trotzdem kann man auch die charakteristischen Daten dieser Moleküle spektroskopisch untersuchen, wenn man ihre Elektronen durch eine elektrische Entladung anregt und sie auf einen höheren Energiezustand hebt, der nach der BOHRschen Frequenzbedingung wieder unter Lichtaussendung verlassen wird; beobachtet man etwa das Leuchten eines verdünnten Gases in einer der bekannten Geissleröhren unter der Wirkung einer angelegten hohen Spannung mit dem Spektroskop, so stellt man fest, daß mit den Elektronensprüngen, deren große Energiestufen sich durch die Verlagerung des Frequenzbereichs ins sichtbare und sogar ultraviolette Gebiet zu erkennen geben, auch Oszillations- und Rotationssprünge auftreten. Die Erscheinung ist noch etwas verwickelter als bei den Rotationsschwingungsbanden, weil anlässlich der Änderung der Elektronenbahnen durch die elektrische Entladung die Bindungsverhältnisse im Atom und damit auch die Trägheitsmomente geändert werden können.

Verstehen wir unter  $\varepsilon_{p_a}$  die Elektronenenergie zu Anfang und unter  $\varepsilon_{p_e}$  diejenige am Ende eines Quantensprunges der Elektronen und entsprechend unter  $J_a$  und  $J_e$  das Trägheitsmoment zu Anfang und Ende dieses Sprunges, so wird offenbar ein Frequenzsystem

$$(25,1) \quad \nu = \frac{1}{eh} (\varepsilon_{p_a} - \varepsilon_{p_e}) + \frac{1}{eh} (\varepsilon_{n_a} - \varepsilon_{n_e}) + \frac{h m^2}{8 \pi^2 J_a} - \frac{h m^2}{8 \pi J_e} \pm \frac{2 h m}{8 \pi^2 J_e} - \frac{h}{8 \pi^2 J_e}$$

ausgesandt, daß durch diese als DESLANDRESSches Bandengesetz bekannte Formel abgekürzt mit

$$(25,2) \quad \nu = A \pm 2 B m + C m^2$$

dargestellt wird, deren Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  durch Vergleich mit der ausführlichen Formel folgen. Variiert man lediglich die Rotationsquantenzahl  $m$ , so erhält man ein Liniensystem, das als Einzelbande bezeichnet wird, je nachdem ob  $B$  positiv oder negativ ausfällt oder verschwindet, erhält man den positiven („R“-), den negativen („P“-) und den Nullzweig („Q-Zweig“) der Bande, die im Spektrogramm übereinandergelagert erscheinen und unter

<sup>1</sup> A. KRATZER: Z. Physik Bd. 3 (1920) S. 289.



Beachtung der Linienabstände, die Linienintensitäten und der ausfallenden Linien  $m = 1/2 \rightarrow -1/2$  entwirrt werden müssen, ehe sie die Berechnung der Trägheitsmomente und der Schwingungsfrequenzen gestatten. Diese Aufgabe ist für die meisten einfacheren Moleküle bereits gelöst und für vielatomige Moleküle wie z. B. höhere Kohlenwasserstoffe ohne technisches Interesse, weil hier die spektroskopische Berechnung der inneren Energien zu unsicher wird.

Im allgemeinen reicht die thermische Energie  $kT$  nicht aus, um ein Elektron von dem Grundzustand seiner Energie  $\varepsilon_{p_a}$  auf den nächst höheren Energiewert  $\varepsilon_{p_e}$  zu heben (eine Ausnahme bildet ein durch  $T > 1000^\circ$  anregbarer Elektronensprung des  $O_2$ -Moleküls, der die unten berechnete anomale  $C_p$ -Zunahme verursacht), und insofern würde man Fehler bei der Berechnung der kalorischen Daten begehen, wenn man die Trägheitsmomente und Oszillationsfrequenzen elektronisch stark angeregter Zustände, wie sie im sichtbaren Bandenspektrum auftreten, in die Zustandssummen  $Z_{\text{rot}}$  und  $Z_{\text{osz}}$  einsetzte. Doch bemerkt man vielfach mit höher auflösenden Spektralapparaten, daß sich manchmal scheinbar einfache Spektrallinien in zwei dicht nebeneinander liegende Linien auflösen lassen (ein sog. Dublett), die einer sehr geringen Energiedifferenz zweier Elektronenzustände entsprechen. In diesem Falle, z. B. bei NO, hat man auch einen Elektronenanteil der Zustandssumme,  $Z_e$ , anzusetzen, und wir werden später bei der numerischen Berechnung der kalorischen Daten feststellen, daß, wenn  $kT$  dem höheren Energieniveau  $\varepsilon_{p_e}$  vergleichbar wird, die Elektronen innerhalb eines engen Temperaturbereiches vom einen zum anderen Zustand übergehen und durch den damit verbundenen Energieverbrauch einen Buckel in der  $C_p$ ,  $T$ -Kurve hervorrufen (vgl. Abb. 24, 25).

#### d) Aus dem Raman-Spektrum.

§ 26. Die Möglichkeit, Rotations- und Oszillationsspektren von nichtpolaren Molekülen ohne deren Verzerrung durch Elektronenanregung zu erhalten, bietet sich erst seit der Entdeckung des dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichneten indischen Physikers C. V. RAMAN; ein „Raman-Spektrum“ erhält man dann, wenn man nicht wie beim Absorptionsspektrum kontinuierliches (weißes), sondern monochromatisches Licht in die zu untersuchende Substanz einstrahlt und das austretende Licht von dem eintretenden getrennt untersucht. Man beobachtet dann, daß die Moleküle außer der eingestrahlteten Frequenz  $\nu_1$  auch Licht der Frequenzen  $\nu_1 - n \cdot \nu_0$  und  $\nu_1 + m \cdot 2B$  ausstrahlen, also langwelligeres Licht, dem offenbar die Moleküle die Energie zur Anregung ihrer Rotationen und Oszillationen entnommen haben; umgekehrt beobachtet man auch Licht, dessen Frequenz die Moleküle durch Hinzufügung ihrer Rotations- und Schwingungsquanten entsprechend erhöht haben. Eine Versuchsanordnung, die RASETTI<sup>1</sup> eigens zur Untersuchung der Eigenschwingungen nichtpolarer Gasmoleküle entwickelt hat, zeigt die Abb. 11;

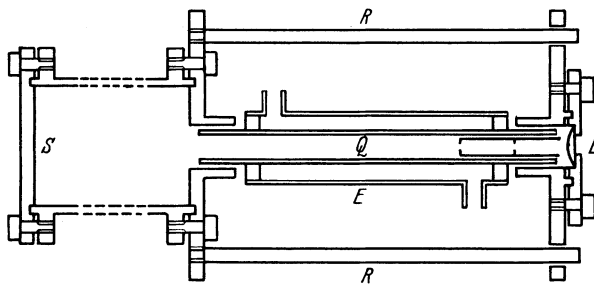


Abb. 11. Versuchsanordnung von RASETTI zur Aufnahme von Raman-Spektren komprimierter Gase.  $Q$  Quecksilberlampe,  $S$  dunkles Ansatzrohr,  $R$  Reflektor,  $E$  Wasserkühlung,  $L$  Linse.

<sup>1</sup>F. RASETTI: Proc. Nat. Acad. Sci. Amer. Bd. 15 (1929) S. 515; Z. Physik Bd. 61 (1930) S. 598.

durch einen Metallreflektor  $R$  wird das Licht einer langgestreckten, nicht eingeleuchteten Heräus-Quecksilberlampe auf das Quarzrohr  $Q$  gelenkt, in dem sich das zu untersuchende Gas befindet, und zwar auf 10 bis 15 Atm. Druck,

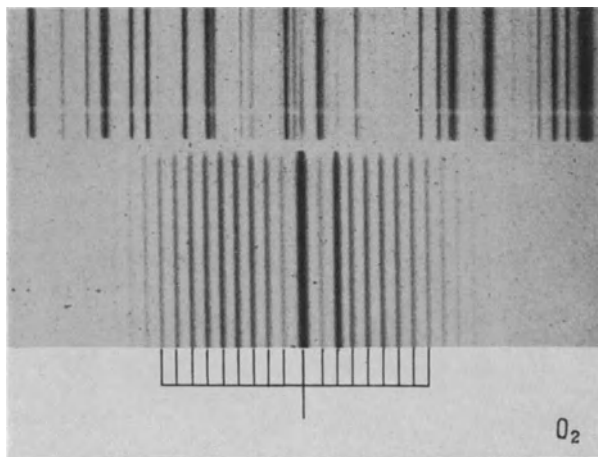


Abb. 12. Raman-Spektrum des komprimierten Sauerstoffs, mit der in Abb. 11 wiedergegebenen Versuchsanordnung aufgenommen von RASETTI. Die eingestrahlte Frequenz des Quecksilberlichtbogens ist unten mit einem langen Strich angezeichnet, die Rotationslinien links und rechts mit kürzeren Strichen. Oben ein Eisenspektrum zur vergleichenden Wellenlängenmessung. (Aus KOHLRAUSCH: Smekal-Raman-Effekt. Struktur der Materie, Bd. XII. Berlin: Julius Springer 1931.)

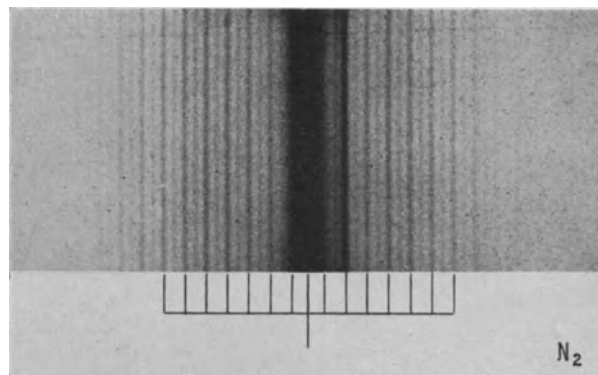


Abb. 13. Raman-Spektrum des komprimierten Stickstoffs, mit der in Abb. 11 wiedergegebenen Versuchsanordnung aufgenommen von RASETTI. Die eingestrahlte Frequenz des Quecksilberlichtbogens ist unten mit einem langen Strich angezeichnet, mit kürzeren Strichen die Rotationslinien mit  $m = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \dots$ , dazwischen halb so stark die Rotationslinien mit  $m = 1 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \dots$ . (Aus KOHLRAUSCH: Smekal-Raman-Effekt. Struktur der Materie, Bd. XII. Berlin: Julius Springer 1931.)

um seine Dichte zu erhöhen. Ein angesetztes langes, innen geschwärtztes Stahlrohr  $S$  bildet den zur Absorption des Primärlichtes notwendigen absolut schwarzen Hintergrund. Um das Quarzrohr  $Q$  herum ist in ein anderes Quarzrohr  $E$  wässrige Essigsäure eingefüllt, die kurzwellige Strahlung verschluckt und dadurch photochemische Reaktionen wie die Bildung von Ozon in  $O_2$  verhindert. Das an den Molekülgengestrente Licht tritt durch die Linse  $L$  in einen angesetzten Spektrographen.

Eine typische Aufnahme zeigt die Abb. 12, in der das eingestrahlte monochromatische Quecksilberlicht der Wellenlänge  $0,2536 \mu$  durch einen langen Strich bezeichnet ist; links und rechts davon bemerkt man, durch kürzere Striche angezeichnet, die Rotationslinien des Sauerstoffs, bei denen der verhältnismäßig weite Abstand der beider ersten Linien auf beiden Seiten von der Hg-Linie auffällt, während unsere Formel (23,6) einen gleichmäßigen Abstand der Rotationslinien verlangt. Der

Grund liegt, wie die Quantenmechanik erklärt, in dem symmetrischen Bau der Moleküle mit zwei identischen Atomen; in solchen Gasen ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) könnte ein Teil der Moleküle ausschließlich geradzahlige, ein anderer ungeradzahlige Rotationsquantenzahlen  $m$  aufweisen. Der Abstand der  $m$ -ten Linie von der Grundlinie beträgt bei Ausfall gerader Rotationszustände ( $m = 1 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ )  $2 B(4m + 1)$ , bei Ausfall der ungeraden Laufzahlen  $2 B(4m - 1)$ , so daß das Verhältnis des Abstandes einer Linie zum Abstand zweier benachbarter

Linien (8 B) beim Auftreten aller Rotationszustände  $m + \frac{1}{2}$ , bei ausschließlich geraden  $m m - \frac{1}{4}$  und bei ausschließlich ungeraden  $m m + \frac{1}{4}$  beträgt. Danach besitzen die Sauerstoffmoleküle nur das 1fache, 3fache, 5fache usw. des Rotationsquantums  $h^2/8 m^2 J$ , und man berechnet unter der Anwendung der entsprechenden Formel  $B = 1,436 + 0,005 \text{ cm}^{-1}$ , in guter Übereinstimmung mit dem im Bandenspektrum auftretenden Wert  $1,439 \text{ cm}^{-1}$ .

Ein anderes Bild bietet das ebenfalls von RASSETTI stammende Raman-Rotationsspektrum des  $\text{N}_2$ , Abb. 13, in dem die angezeichneten kräftigen Rotationslinien dem verringerten Abstand von der eingestrahnten Mittelinie entsprechend offenbar ausschließlich durch Moleküle mit geraden Laufzahlen ( $m = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \dots$ ) hervorgerufen werden. Zwischen den angezeichneten Linien dieser „Ortho“-Moleküle bemerkt man feinere Linien, die den Rotationsübergängen der „Para“-Moleküle mit ungeraden Rotationsquantenzahlen ( $m = 1 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \dots$ ) entsprechen. Aus dem photometrisch ermittelten Intensitätsverhältnis der beiden Liniensysteme kann man schließen, daß  $\frac{1}{3}$  der  $\text{N}_2$ -Moleküle ausschließlich ungerade,  $\frac{2}{3}$  nur gerade Laufzahlen besetzen, eine Erscheinung, die zur Berechnung der rotatorischen Anteile der spezifischen Wärme mittels  $Z_{\text{rot}}$  von Wichtigkeit ist. Wir werden später bei der Berechnung der Rotationswärme des  $\text{H}_2$  feststellen, daß man nur unter Berücksichtigung des Auftretens dieser beiden verschiedenen Molekülsorten die kalorimetrisch bestimmten  $C_p$ -Werte errechnen kann.

Der Grund für das Auftreten der Ortho- und Paramolekülmodifikationen bei symmetrischen Molekülen liegt darin, daß die Atomkerne ein mechanisches Moment besitzen können; die Drallvektoren können sich zueinander entweder parallel (Beispiel: Ortho- $\text{H}_2$ ) oder antiparallel (Beispiel: Para- $\text{H}_2$ ) einstellen, oder aber der Kerndrall kann wie beim O-Atom Null sein, in welchem Fall dann keine verschiedenen Modifikationen auftreten können. Bei sehr tiefen Temperaturen wandeln sich die symmetrischen Moleküle allmählich in antisymmetrische um, entsprechend dem Umstand, daß die antisymmetrische Orientierung einen Zustand höherer Symmetrie und damit geringerer Entropie darstellt. Die Größe des mechanischen Momentes  $i$  der Atome kann mit hochauflösenden Spektroapparaten aus der Feinstruktur der Spektrallinien erschlossen werden; auch diese mechanische Energie tritt nur in Quanten auf, und zwar beträgt sie immer ein ganzzahliges Vielfaches von  $h/2 \pi$ .

In ähnlicher Weise wie die Rotationslinien sind auch die Schwingungsfrequenzen einer großen Anzahl von Gasen durch Raman-Spektren ohne Anregung von Elektronen festgelegt worden; vielfach treten im Raman-Spektrum gerade die Frequenzen auf, die sich im ultraroten Spektrum nicht bemerkbar machen und umgekehrt. Die Tabellen 31 und 33 der Rotations- und Schwingungsquanten von Gasen sind zum Teil aus diesen Spektren gewonnen.

### 3. Die zahlenmäßige Auswertung der Zustandssumme.

#### a) Einatomige Moleküle.

§ 27. Nach dieser Übersicht über die spektroskopische Festlegung von molekularen Energiewerten können wir zur numerischen Auswertung der Zustandssumme schreiten; dazu wählen wir zunächst als einfachsten Fall denjenigen der einatomigen Gase, weil diesen einfachsten möglichen Molekülen weder eine Schwingungs- noch Rotationsenergie ( $J = 0$ ) zukommt. Die Berechnung der Zustandssumme einatomiger Gase wurde schon vor Jahrzehnten von TETRODE<sup>1</sup>, SACKUR<sup>2</sup>

<sup>1</sup> H. TETRODE: Ann. Physik Bd. 38 (1912) S. 434; Bd. 39 (1912) S. 255.

<sup>2</sup> O. SACKUR: Ann. Physik Bd. 40 (1913) S. 67.

und STERN<sup>1</sup> durchgeführt und ist noch heute in einfachen Fällen zur Ermittlung des kalorischen Verhaltens von Gasen und Dämpfen wie He, Ar, Ne, Kr, Xe, Hg, Zn, Cd, Pb, Na, K usw. gültig. Setzt man mit diesen Forschern voraus, daß diese Moleküle keine potentielle Energie besitzen, sich also in sehr geringer Dichte befinden, so kann man den Zustandssummenanteil  $Z_{Tr}$  angenähert durch ein Integral über die Orts- und Impulskoordinaten ersetzen, wodurch die Notwendigkeit einer gliedweisen Differentiation entfällt und findet dann

$$(27,1) \quad Z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} e \cdot V}{h^3 N} Z_i;$$

hierin bedeutet  $V$  das Volumen in  $[\text{cm}^3]$ ,  $m$  die Masse des Atoms und  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  [erg · sec] das PLANCKSche Wirkungsquantum. Damit wird nach (22,2) die Entropie

$$(27,2) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= R \cdot \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} e^{5/2} V}{h^3 N} Z_i \right] = S_{Tr} + S_i = \frac{3}{2} R \cdot \ln T + \frac{3}{2} R \cdot \ln M \\ &+ R \cdot \ln V + \frac{5}{2} R - 16,024 + R \cdot \ln Z_i. \end{aligned} \right.$$

Mit Hilfe des Molekulargewichtes  $M = m \cdot N$  des idealen Gases kann man statt  $V$  den Druck  $p = RT/V$  einführen; drückt man dann  $p$  in [Atm.] statt in  $[\text{dyn}/\text{cm}^2]$  aus ( $1 \text{ Atm.} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ ), so wird

$$(27,3) \quad S = \frac{5}{2} R \cdot \ln T + \frac{3}{2} R \cdot \ln M - R \cdot \ln p - 2,299 + R \cdot \ln Z_i$$

und entsprechend nach (22,4) und (22,5)

$$(27,4) \quad U = \frac{3}{2} R \cdot T + U_i; \quad C_v = \frac{3}{2} R; \quad F = 7,267 - \frac{5}{2} R \cdot \ln T - \frac{3}{2} R \cdot \ln M - R \cdot T \cdot \ln Z_i.$$

Bezieht man hierin die Entropie auf einen Normdruck von  $p = 1$  [Atm.] im idealen Gaszustand, wofür wir oben (s. § 3) die Bezeichnung  $S_{p=1}^{\text{id}}$  eingeführt hatten, so fällt der Term  $R \cdot \ln p$  fort.

Noch auf einem anderen Wege gelangt man zu einer Formel für die Entropie des einatomigen Gases, und zwar, wenn man den Dampfdruck desselben Dampfes berechnet, der ihm im Gleichgewicht mit seiner kondensierten Phase zukommt, die im festen Zustand ein Atomgitter bildet. Dann erhält man als Endergebnis der entsprechenden Ausrechnung den Ausdruck

$$(27,5) \quad S = \frac{5}{2} R \cdot \ln T - R \cdot \ln p + \left( \frac{5}{2} + j \right) R + R \cdot \ln g_0$$

und durch Vergleichen dieser Formel mit der vorher abgeleiteten (27,3) finden wir für die Dampfdruckkonstante  $j$  ( $j_p$  oder  $j_k$ , vgl. § 4)

$$(27,6) \quad j = \frac{3}{2} \ln M - 3,658 + \ln \frac{Z_i}{g_0},$$

die nach Ersatz der natürlichen Logarithmen durch die dekadischen (BRIGGSschen) lautet

$$(27,7) \quad j' = \frac{3}{2} \log M - 1,587 + \log \frac{Z_i}{g_0}.$$

Von den rechts auftretenden Größen ist uns nur noch  $Z_i$  zahlenmäßig unbekannt; stellen wir  $Z_i$  wiederum als Produkt verschiedener Teilsummen dar, so fällt unter diesen zunächst  $Z_{\text{rot}}$  und  $Z_{\text{osc}}$  aus, da ein einziges Atom weder ein merkliches Trägheitsmoment besitzt, noch mit anderen Atomen zu einem schwingungsfähigen Gebilde vereinigt ist. Somit sind nur die elektronischen Energieniveaus mit  $Z_e$  und die des Kerndalles (vgl. § 22) mit  $Z_k$  in Betracht zu ziehen, und es wird einfach  $Z_i = Z_e \cdot Z_k$ .  $Z_k$  tritt sowohl im statistischen Gewicht des energetisch tiefsten Zustandes des Gases wie dem des kristallinen Kondensats auf und hebt sich bei  $T = 0^\circ$  heraus; zumindest bei homogenen Gleichgewichten

<sup>1</sup> O. STERN: Physik. Z. Bd. 14 (1913) S. 629.

braucht also  $Z_k$  nicht berücksichtigt zu werden, und die Experimente haben bisher auch bei heterogenen Gleichgewichten keinen Einfluß von  $Z_k$  erkennen lassen. Nehmen wir noch hinzu, daß bei  $T=0^\circ$  nach dem 3. Hauptsatz der PLANCKSchen Fassung und im Einklang mit der Quantenmechanik die statistischen Gewichte der Elektronenzustände im Kristall gleich 1 zu setzen sind, so vereinfacht sich der Term  $\log \frac{Z_i}{g_0}$  zu  $\log Z_e$ , so daß wir ohne weiteres zur zahlenmäßigen Ausrechnung der chemischen Konstanten nach Gleichung (27,7) schreiten können, wozu wir als Beispiel den einatomigen Chlordampf wählen.

Das Chloratom besitzt über seinem Grundzustand  $\varepsilon_0$  drei höhere Energiezustände  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  von so geringem Abstand, daß diese auch bei den tiefsten praktisch vorkommenden Temperaturen gleich stark besetzt sind; somit werden in der Zustandssumme  $g_0 \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 \cdot e^{-\varepsilon_2/kT} + g_3 \cdot e^{-\varepsilon_3/kT}$  wegen  $\varepsilon_n \approx 0$  alle Faktoren  $e^{-\varepsilon_n/kT} \approx 1$ , und wegen  $g_0 \approx g_1 \approx g_2 \approx g_3 \approx 1$  können wir die 4 ersten Glieder der Zustandssumme zu  $1 + 1 + 1 + 1 = 4$  zusammenziehen und diese Summe als  $g_0$  bezeichnen. Das nächsthöhere elektronische Energieniveau tritt beim Chloratom mit einer um  $\Delta\nu = 881$  [cm<sup>-1</sup>] höheren Frequenz auf und ist aus demselben Grunde mit  $g_1 = 2$  anzusetzen, dessentwegen wir  $g_0 = 4$  angenommen haben. Die weiteren höheren Elektronenzustände entsprechen so großen Energiesprüngen, daß sie auch durch die höchsten technischen Temperaturen nicht merklich angeregt werden können. Somit vereinfacht sich der innere Anteil der Zustandssumme auf

$$(27,8) \quad Z_i \approx Z_e \approx 4 + 2 \cdot e^{-881/kT} = 4 + 2 \cdot e^{-1260/T}$$

und die chemische Konstante wird nach (27,7) z. B. bei  $300^\circ$  abs  $j' = 1,340$ , bei  $1700^\circ$  abs  $j' = 1,431$ , während die Versuche  $j' = 1,44 \pm 0,2$  ergeben haben. Man erkennt aus diesem Beispiel, daß die Dampfdruck-, „Konstante“ grundsätzlich eine Temperaturfunktion ist, und daß ihre meist festgestellte Unabhängigkeit von der Temperatur nur dem Zufall zu verdanken ist, daß gerade keine mit  $kT$  vergleichbare Elektronen-Anregungszustände vorhanden sind. In der folgenden Tabelle 26 haben wir für eine Reihe von anderen Gasen und Dämpfen die  $g_0, g_1, g_2, g_3, g_4$  und „charakteristischen Temperaturen“  $\Theta_n = \nu_n \hbar c/k$  zusammengestellt, die für beliebige Temperaturen die Berechnung der  $j'$  nach dem für Chlor gegebenen Muster erlauben.

Tabelle 26. Statistische Gewichte  $g_e$  und charakteristische Temperaturen  $\Theta_e = \nu_e \hbar c/k$  der Elektronenenergien von atomaren Gasen und Dämpfen<sup>1</sup>.

Stoff	$g_0$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$\Theta_3$	$\Theta_4$
H <sub>1</sub> , Alkalimetalle,									
Cu, Au, Ag .	2	—	—	—	—	—	—	—	—
C . . . . .	9	—	—	—	—	—	—	—	—
Si . . . . .	1	3	5	—	—	110	320	—	—
Sn . . . . .	1	3	5	—	—	2420	4900	—	—
Pb . . . . .	1	3	5	—	—	11200	15200	—	—
N, P, As, Sb, Bi	4	—	—	—	—	—	—	—	—
O . . . . .	5	3	1	—	—	228	324	—	—
F . . . . .	4	2	—	—	—	580	—	—	—
Cl . . . . .	2	4	—	—	—	1260	—	—	—
Br . . . . .	4	2	—	—	—	5270	—	—	—
J . . . . .	4	2	—	—	—	10900	—	—	—
Fe . . . . .	9	7	5	3	1	595	1010	1270	1400

In diese Zusammenstellung sind nicht mit aufgenommen die Edelgase He, Ne, Ar, Xe, Kr, die Erdalkalimetalle sowie Zn, Cd und Hg; für diese Stoffe ist

<sup>1</sup> Nach H. ZEISE u. K. WOHL: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. 3, 3. Teil, S. 2341 ff.

lediglich  $g_0 = 1$  anzusetzen, und damit vereinfacht sich die Gleichung (27,7) der Dampfdruckkonstanten (streng genommen handelt es sich nicht um  $j_p$ , sondern  $j_k$ ) zu  $j' = \frac{3}{2} \log M - 1,587$ .

Tabelle 27. Dampfdruckkonstanten  $j'$  einatomiger Stoffe ( $p$  in Atm.).

Stoff	$j'_{\text{beob}}$	$j'_{\text{ber}}$	$j'_{\text{beob}} - j'_{\text{ber}}$
Ne. . .	$+0,396 \pm 0,04$	$+0,37$	$+0,026 \pm 0,04$
Ar. . .	$+0,79 \pm 0,04$	$+0,81$	$-0,02 \pm 0,04$
Hg. . .	$+1,95 \pm 0,06$	$+1,86$	$+0,09 \pm 0,06$
K. . .	$+1,11 \pm 0,3$	$+0,81$	$+0,3 \pm 0,3$
Na. . .	$+0,85 \pm 0,15$	$+0,45$	$+0,40 \pm 0,15$
Cd. . .	$+1,57 \pm 0,10$	$+1,49$	$-0,08 \pm 0,10$
Zn. . .	$+1,15 \pm 0,05$	$+1,18$	$-0,03 \pm 0,05$
Pb. . .	$+2,27 \pm 0,36$	$+1,88$	$+0,39 \pm 0,36$
Ag. . .	$+2,10 \pm 0,40$	$+1,45$	$+0,65 \pm 0,40$
Cu. . .	$+1,00 \pm 0,40$	$+1,11$	$-0,11 \pm 0,40$

EUCKEN<sup>1</sup> hat mit seinen Schülern umfangreiche Messungen zur experimentellen Ermittlung der Dampfdruckkonstanten durchgeführt und die Ergebnisse den quantenstatistischen Berechnungen gegenübergestellt; seine Zusammenstellung (Tabelle 27) ergibt eine durchweg befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie, so daß bei einatomigen Gasen und Dämpfen entsprechend dem NERNSTschen

Wärmesatz nicht zwischen  $j'_p$  und  $j'_k$  unterschieden zu werden braucht. Die Versuche bestätigen ebenso die Gültigkeit unseres Ansatzes für die Entropie dieser Stoffe, die beim Normdruck  $p = 1$  (Atm.) und bei der Standardtemperatur  $t = 25^\circ \text{C}$  bzw.  $T = 298,1^\circ \text{abs}$  mit der Konstanten  $j'$  in der einfachen Beziehung  $S_{p=1}^{\text{id}} = 4,575 \cdot j' + 33,270$  steht.

### b) Zweiatomige Moleküle.

Das Verfahren, nach dem die Berechnung der kalorischen Daten einatomiger Stoffe gelungen ist, läßt den Weg erkennen, auf dem dieselbe Aufgabe für die zweiatomigen Moleküle zu lösen ist. Wiederum läßt sich die gesamte Zustandssumme in einen Beitrag der translatorischen und der inneren Freiheitsgrade zerlegen; die Zustandssumme  $Z_i$  wird aber nicht mehr lediglich aus dem Beitrag der elektronischen, sondern auch der rotatorischen und der oszillatorischen Energien bestehen, deren Auftreten und Größe wir bereits an Hand des Spektrums kennen gelernt haben. Der Einfachheit halber nehmen wir zunächst an, daß die elektronischen, rotatorischen und oszillatorischen Energiezustände voneinander unabhängig sind, so daß wir  $Z_i = Z_e \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{osz}}$  ansetzen können; das Bandenspektrum hat zwar gezeigt, daß die Trägheitsmomente und Schwingungsfrequenzen voneinander und vom Elektronenzustand nicht ganz unabhängig sind, jedoch können wir wegen der Geringfügigkeit dieser Wechselwirkung am Ansatz  $Z_i = Z_e \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{osz}}$  festhalten und diesen gegebenenfalls durch Wechselwirkungsglieder berichtigen, ähnlich, wie wir im 2. Abschnitt dieses Buches das kalorische Verhalten der realen Gase durch die Eigenschaften eines hypothetischen idealen Gases und durch Korrektionsglieder ( $\Delta C_p$ ,  $\Delta C_v$  usw.) für die Wechselwirkung der Moleküle untereinander beschrieben.

Für die Berechnung von  $Z_e$  bieten sich gegenüber dem Ansatz für einatomige Gase keine Besonderheiten, vielmehr können wir auch hier mit den drei dort angewandten Methoden auskommen. 1. Ist auch hier der Fall möglich, daß über dem energetisch tiefsten Zustand weitere Quantenzustände mit so geringer Energiedifferenz vorhanden sind, daß diese schon bei sehr tiefen Temperaturen angeregt werden; dann kann man, wie wir es bei dem Beispiel des Chloratoms getan haben, einfach  $g_0$  gleich der Anzahl dieser Zustände (genauer: gleich der Multiplizität des betreffenden Grundzustandes) setzen, wodurch sich beispielsweise für  $\text{O}_2$   $Z_e = g_0 = 3$  ergibt. 2. Gibt es wiederum Moleküle, deren Spektral-

<sup>1</sup> A. EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236. Leipzig 1932. — Physik. Z. Bd. 30 (1929) S. 818; Bd. 31 (1930) S. 361.

linien Dubletts von einem kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden Abstand bilden, in welchem Fall wir, ebenfalls wie beim Beispiel des Cl, die Energiedifferenz  $\varepsilon$  im Exponenten eines Termes  $e^{-\varepsilon/kT}$  berücksichtigen müssen. Solche Dubletts findet man besonders bei Hydridmolekülen, vor und man beobachtet<sup>1</sup> z. B. für CH 28, OH 127, SiH 144 und NO 124  $\text{cm}^{-1}$ . Durch Multiplikation der Frequenzdifferenzen  $\nu$  mit  $h \cdot c/k$  erhält man wiederum eine „charakteristische Temperatur“  $\Theta_e$ , mit der man die Glieder der Zustandssumme als  $e^{-\Theta_e/T}$  schreibt<sup>2</sup>. 3. Am häufigsten tritt der Fall auf, daß die angeregten Zustände wenigstens einige  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  über den Grundzuständen liegen und deshalb für praktisch vorkommende Temperaturen überhaupt nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

#### α) Die rotatorische Zustandssumme.

§ 28. Obwohl die rotatorische Zustandssumme zahlenmäßig den größten Beitrag zu  $Z_i$  liefert, besitzt das Verfahren ihrer Auswertung wenig technisches, sondern überwiegend physikalisches Interesse; im allgemeinen steigt nämlich der rotatorische Anteil der spezifischen Wärme von  $C_{\text{rot}} = 0$  mit steigender Temperatur monoton auf  $C_{\text{rot}} = R$  [kcal/kmol · Grad] an, und der Grenzwert von  $R$  wird fast immer schon beim Eispunkt genügend vollständig erreicht, so daß man für  $t > 0^\circ \text{ C}$  einfach  $C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} = 5 R/2$  [kcal/kmol · Grad] annehmen kann. Eine Ausnahme bildet z. B. das Wasserstoffmolekül mit seinem extrem kleinen Trägheitsmoment und dementsprechend großen Rotationsquant, das erst bei höheren Temperaturen diesen Grenzwert erreichen läßt und das außerdem mit seinen Para- und Orthomolekülen ein besonders lehrreiches Beispiel für die Methode und den Erfolg der Zustandssummenrechnung bildet. Eine andere Ausnahme bilden die Moleküle mit mehrfachen Spektrallinien (Dublett- oder Tripletzuständen von merklicher Aufspaltung), z. B. NO, bei denen der Übergang der Elektronen vom niederen zum höheren Energieniveau Buckel in der  $C, T$ -Kurve verursacht. Wir beschränken uns hier auf eine Andeutung des allgemeinen Rechnungsganges und auf die Durchführung der erwähnten Ausnahmefälle.

Wie wir bei der Beschreibung des Rotationsspektrums gesehen haben (s. S. 48), trifft die Formel für die Rotationsenergie  $\varepsilon_{\text{rot}} = m^2 h^2 / 8 \pi^2 \cdot J = m^2 h B$  der älteren Quantentheorie nicht genau zu; wir setzen daher in Übereinstimmung mit der Quantenmechanik die ein wenig abweichende Form  $\varepsilon_{\text{rot}} = m(m+1) h c B$  [erg] an, die die experimentell richtige Folge der Rotationslinien liefert. Das statistische Gewicht  $g_m$  wird in Übereinstimmung mit Messung und Theorie allgemein mit  $g_m = 2m+1$  eingeführt. Dann gilt für ein hantelförmiges Molekül mit zwei verschiedenen Atomen und ohne Wechselwirkung zwischen elektronischer und rotatorischer Energie

$$(28,1a) \quad \begin{cases} Z_{\text{rot}} = (2 \cdot 0 + 1) e^{-0} + (2 \cdot 1 + 1) e^{-1(1+1)h^2/8\pi^2 J k T} \\ \quad + (2 \cdot 2 + 1) e^{-2(2+1)h^2/8\pi^2 J k T} + (2 \cdot 3 + 1) e^{-3(3+1)h^2/8\pi^2 J k T} + \dots \end{cases}$$

oder, wenn man zur Abkürzung  $\sigma = h^2/8\pi^2 J k T$  einführt ( $J$  nach Tabelle 31)

$$(82,1b) \quad Z_{\text{rot}} = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1) e^{-\sigma m(m+1)}.$$

Die gliedweise Summierung ist sehr umständlich, so hat man z. B. schon bei einem mittelgroßen Trägheitsmoment wie es CN mit  $J = 14,56 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  aufweist, in der Zustandssumme etwa 35 Glieder auszurechnen, um eine genügende

<sup>1</sup> Vgl. W. WEIZEL: Handbuch der experimentellen Physik, Erg.-Bd. 1, S. 37, 235. Leipzig 1931.

<sup>2</sup> Jedoch sind hier die statistischen Gewichte der Komponenten anders als bei den Atomen anzusetzen, vgl. H. ZEISE a. a. O.

Genauigkeit zu erzielen. Insofern stellt eine Näherungsformel von MULHOLLAND<sup>1</sup> eine beträchtliche Vereinfachung dar, die

$$(28,2) \quad Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{12} + \frac{7}{480} \sigma + \dots$$

lautet und die für  $\sigma \ll 1$  bzw. für  $hB \ll kT$   $Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} = \frac{8\pi^2 J k T}{h^2}$  ergibt.

Auch für zweiatomige Moleküle mit zwei gleichen Atomen ohne magnetisches Moment läßt sich die Berechnungsweise anwenden; nur ist dann, wie wir am Beispiel des Rotationsspektrums von  $O_2$  gesehen hatten, der Linienabstand nicht  $B$ , sondern  $2B$ , und dementsprechend ist in den Formeln (28,1) und (28,2)  $2\sigma$  statt  $\sigma$  einzusetzen; der Faktor 2 heißt die Symmetriezahl (vgl. § 30 und Tabelle 31 bis 33) und stellt in anschaulicher Weise die Zahl der äquivalenten Orientierungen des Moleküls im Raum dar, in die es durch einfache Drehung überführt werden kann.

Nach den Formeln (22,3—5) wird damit für höhere Temperaturen ( $kT \gg hB$ ) bei den behandelten zweiatomigen Molekülen näherungsweise der rotatorische Anteil der molaren Entropie  $S_{\text{rot}} = R \cdot \ln(8\pi^2 J k T / h^2 s + 1)$ , der freien Energie  $F_{\text{rot}} = -RT \cdot \ln(8\pi^2 J k T / h^2 s)$ , der inneren Energie  $U_{\text{rot}} = RT$  und der spezifischen Wärme  $C_{\text{rot}} = R$ ; dabei ist die „Symmetriezahl“  $s$  für die Moleküle mit ungleichen Atomen mit 1, mit gleichen Atomen ohne Kernspin mit 2 einzusetzen.

Auch die Berechnung der rotatorischen Zustandssumme von Molekülen mit zwei identischen Atomen mit Kernspin bietet uns nun keine Schwierigkeit mehr; wir setzen  $Z_{\text{rot}}$  aus zwei Summen zusammen, von denen die eine nur über die geradzahigen, die andere nur über die ungeradzahigen Rotationsquantenzahlen  $m = 1, 3, 5 \dots$  erstreckt wird und nennen das statistische Gewicht der antisymmetrischen Form  $g_a$ , das der symmetrischen Form  $g_s$ , entsprechend einem Mischungsverhältnis  $g_a/g_s$ . Dann wird also

$$(28,3) \quad Z_{\text{rot}} = g_a \sum_{m=0, 2, 4}^{\infty} (2m+1) e^{-\sigma m(m+1)} + g_s \sum_{m=1, 3, 5}^{\infty} (2m+1) e^{-\sigma m(m+1)}$$

und die Rotationswärme wird berechnet, indem man von jeder der beiden Summen den Logarithmus getrennt nimmt:

$$(28,4) \quad C_{\text{rot}} = \frac{R \sigma^2}{g_a + g_s} \left( g_a \frac{\partial^2 \ln \sum_{m=0, 2, 4}^{\infty}}{\partial \sigma^2} + g_s \frac{\partial^2 \ln \sum_{m=1, 3, 5}^{\infty}}{\partial \sigma^2} \right)$$

Bei Atomen mit geradzahigem Atomgewicht liefert die Berechnung  $g_a = (i+1)(2i+1)$ ,  $g_s = (2i+1)$ , bei solchen mit ungeradzahigem Atomgewicht  $g_a = i(2i+1)$ ,  $g_s = (i+1)(2i+1)$ ; damit wird z. B. für  $H_2$  mit  $i = 1/2$  das statistische Gewicht der Orthomoleküle ( $m = 1, 3, 5 \dots$ ) = 3, der Paramoleküle ( $m = 0, 2, 4 \dots$ ) = 1 und umgekehrt für  $N_2$  und das schwere Wasserstoffisotop  $D_2$  mit  $i = 1$  das Mischungsverhältnis der geradzahigen zu den ungeradzahigen Rotationszuständen  $6/3$ , in bester Übereinstimmung mit den Raman-Spektren von RASETTI (Abb. 13) und McLENNAN<sup>2</sup>. Für tiefe Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht des Mischungsverhältnisses, wofür hier ein Hinweis<sup>3,4</sup> genügen soll. In Abb. 14 sind von GREGORY<sup>5</sup> berechnete Kurven für die Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  eines Moleküls mit  $m = 0, 2, 4 \dots$  (Kurve  $a$ ) und  $m = 1, 3, 5 \dots$  (Kurve  $b$ ) mit  $1/\sigma$  als Abszisse dargestellt; die Kurve  $c$  würde man erhalten,

<sup>1</sup> MULHOLLAND: Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 24 (1928) S. 280.

<sup>2</sup> J. C. Mc. LENNAN, H. D. SMITH and J. O. WILHELM: Trans. Roy. Soc. Canada Bd. 23 (1929) S. 247, 279.

<sup>3</sup> K. F. BOENHOEFFER u. P. HARTECK: Z. physik. Chem. (B) Bd. 4 (1929) S. 113.

<sup>4</sup> K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ: Götting. Nachr. Bd. 1 (1934) S. 15.

<sup>5</sup> C. GREGORY: Z. Physik Bd. 78 (1932) S. 791.



wenn die Molekülarten „interkombinierten“, d. h. wie unsymmetrische Moleküle  $m=0, 1, 2, 3 \dots$  annehmen könnten. Die quantitative experimentelle Bestätigung der Kurven *a* und *b* durch BONHOEFFER und HARTECK<sup>1</sup> sowie EUCKEN und HILLER<sup>2</sup> an  $H_2$  und CLUSIUS<sup>3</sup> an  $D_2$  bildet einen Triumph der Berechnung der spezifischen Wärme der Gase aus dem Spektrum. Wie die GREGORYSche Kurve zeigt, verschwindet für  $1/\sigma > 5$  jeder Unterschied in den Rotationswärmen der drei Molekülarten, und insofern darf man in der Formel (28,4) jede der beiden Teilsommen durch die Hälfte des MULHOLLANDSchen Näherungsausdruckes ersetzen.

Schließlich wollen wir noch den oben erwähnten Ausnahmefall behandeln, daß ein zweiatomiges Molekül eine Aufspaltung seiner Rotationslinien in ein Dublett von mäßigem Energieunterschied  $\Delta\varepsilon$  zeigt, wie es z. B. bei NO ( $\Delta\varepsilon = 124 \text{ cm}^{-1}$ ) und OH ( $\Delta\varepsilon = 127 \text{ cm}^{-1}$ ) der Fall ist; dann lautet die elektronisch-rotatorische Zustandssumme

$$(28,5) \quad \left\{ \begin{aligned} Z_{\text{er}} &= \sum_{m=1/2, 3/2, \dots}^{\infty} (2m+1) e^{-h B_1 m(m+1)/kT} \\ &+ \sum_{m=3/2, 5/2, \dots}^{\infty} (2m+1) e^{-\Delta\varepsilon + h B_2 m(m+1)} \end{aligned} \right.$$

für  $kT \gg hB$  ergibt sich damit nach der MULHOLLANDSchen Näherungsformel (28,2)

$$(28,6) \quad Z_{\text{er}} = \frac{8\pi^2 J k T}{h^2} (1 + e^{-\Delta\varepsilon/kT}).$$

Hierbei ist für  $J$  ein Mittelwert der Trägheitsmomente  $J_1$  im niedrigeren und  $J_2$  im höheren Energiezustand der Elektronen einzusetzen, aus denen sich  $B_1 = h/8\pi^2 J_1$  bzw.  $B_2 = h/8\pi^2 J_2$  ergibt. Der geschlossene Ausdruck (28,6) liefert für die Molentropie den Beitrag

$$(28,7) \quad S_{\text{er}} = R \left[ \ln \frac{8\pi^2 J k T}{h^2} (1 + e^{-\Delta\varepsilon/kT}) + 1 + \left( \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right) \frac{e^{-\Delta\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\Delta\varepsilon/kT}} \right]$$

und für den elektronisch-rotatorischen Beitrag zur spezifischen Wärme den Wert

$$(28,8) \quad C_{\text{er}} = R \left( 1 + \left( \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\Delta\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\Delta\varepsilon/kT})^2} \right).$$

Vergleichen wir diese Formel, die zuerst von SCHOTTKY abgeleitet wurde, mit der für die normale rotatorische spezifische Wärme, so stellen wir fest, daß sich dem normalen Verlauf von  $C_{\text{rot}}$  ein „Schottky-Buckel“ überlagert, dessen Energieinhalt  $R \cdot \varepsilon/kT$  [kcal/kmol] beträgt, entsprechend einer Umwandlung mit einem Freiheitsgrad<sup>4</sup>; die experimentelle Bestätigung werden wir anlässlich der Besprechung des kalorischen Verhaltens von NO und OH (§ 34 u. 39) finden<sup>5</sup>.

Solange voraussetzungsgemäß die Rotation und Oszillation voneinander unabhängig bleiben, wird der Grenzwert  $C_{\text{rot}} = R$  [kcal/kmol · Grad] sehr genau erreicht; andernfalls tritt eine weitere Zunahme der spezifischen Wärme ein, die wir im Anschluß an den Schwingungsanteil der Zustandssumme im nächsten Abschnitt behandeln werden.

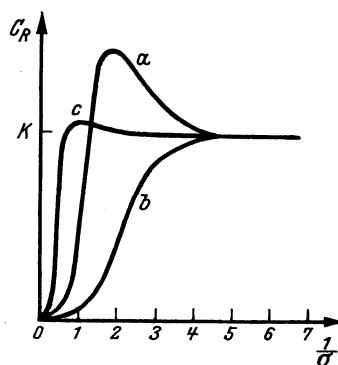


Abb. 14. Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  zweiatomiger Moleküle als Funktion von  $1/\sigma = 8\pi^2 J k T/h^2$  nach GREGORY. *a* für Rotationsquantenzahlen  $m=0, 2, 4, \dots$ , *b* für  $m=1, 3, 5, \dots$ , *c* für den Fall der Interkombination  $m=0, 1, 2, 3, \dots$

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 3 S. 58.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. K. HILLER: Z. physik. Chem. (B) Bd. 4 (1929) S. 142.

<sup>3</sup> Siehe Fußnote 4 S. 58.

<sup>4</sup> W. SCHOTTKY: Z. Physik Bd. 23 (1922) S. 448.

<sup>5</sup> Über die sog.  $\lambda$ -Verdopplung, deren Erklärung ein genaueres Eingehen auf die Analyse der Bandenspektren erfordert, vgl. H. ZEISE a. a. O.



für  $\Theta/T = 0,0$  bis  $\Theta/T = 13,9$ , zur angenäherten Berechnung der spezifischen  $\Delta$  sind die Differenzen zweier aufeinanderfolgender Zahlen in Einheiten und 33. Nach Just.

,5	$\Delta$	,6	$\Delta$	,7	$\Delta$	,8	$\Delta$	,9	$\Delta$
1,945	18	1,927	20	1,907	22	1,885	26	1,859	28
1,651	40	1,611	42	1,569	42	1,527	44	1,483	45
1,209	46	1,163	45	1,118	45	1,073	44	1,029	44
0,781	38	0,743	36	0,707	36	0,671	34	0,637	33
0,457	26	0,431	25	0,406	23	0,383	23	0,360	21
0,248	16	0,232	15	0,217	14	0,203	13	0,190	12
0,126	9	0,117	7	0,110	8	0,102	7	0,095	6
0,062	5	0,057	4	0,053	3	0,050	3	0,047	4
0,0295	2,5	0,0270	1,9	0,0251	1,9	0,0232	1,5	0,0217	1,7
0,0133	,9	0,0124	1,1	0,0113	1,0	0,0103	,8	0,0095	,6
0,0060	,4	0,0056	,5	0,0051	,4	0,0047	,4	0,0043	,3
0,0026	,2	0,0024	,2	0,0022	,1	0,0021	,2	0,0019	,2
0,0012	,1	0,0011	,1	0,0010	,1	0,0009	,1	0,0008	,1
0,0005	,0	0,0005	,0	0,0004	,0	0,0004	,0	0,0004	,0

Berechnung der inneren Energie zweiatomiger Gase  $U_0$  im idealen Gaszustand —  $\frac{U_{\text{osz}}}{273} 273 + 6,951(T - 273)$ . Differenzen zweier Zahlen  $\Delta$  in Einheiten  $\Theta_{\text{osz}}$  in Tabelle 31 und 33.

,05	$\Delta$	,06	$\Delta$	,07	$\Delta$	,08	$\Delta$	,09	$\Delta$
1,937	10	1,927	10	1,917	9	1,908	10	1,898	10
1,841	10	1,831	9	1,822	9	1,813	10	1,803	9
1,747	9	1,738	9	1,729	9	1,720	9	1,711	8
1,659	9	1,650	9	1,641	9	1,632	9	1,623	8
1,572	8	1,564	8	1,556	9	1,547	8	1,539	8
1,489	8	1,481	8	1,473	8	1,465	8	1,457	8
1,409	7	1,402	8	1,394	8	1,386	8	1,378	7
1,333	7	1,326	8	1,318	7	1,311	7	1,304	7
1,259	7	1,252	7	1,245	7	1,238	7	1,231	7
1,190	7	1,183	7	1,176	7	1,169	7	1,162	6
1,122	7	1,115	7	1,108	6	1,102	6	1,096	7
1,058	7	1,051	6	1,045	6	1,039	6	1,033	6
0,997	6	0,991	6	0,985	6	0,979	6	0,973	6
0,938	5	0,933	6	0,927	6	0,921	5	0,916	6
0,882	5	0,877	6	0,871	5	0,866	5	0,861	6
0,829	5	0,824	6	0,818	5	0,813	5	0,808	4
0,778	4	0,774	5	0,769	5	0,764	4	0,760	5
0,731	5	0,726	4	0,722	5	0,717	5	0,712	5
0,685	4	0,681	4	0,677	5	0,672	4	0,668	4
0,642	4	0,638	4	0,634	4	0,630	4	0,626	4
,5	$\Delta$	,6	$\Delta$	,7	$\Delta$	,8	$\Delta$	,9	$\Delta$
0,444	30	0,414	28	0,386	26	0,360	25	0,335	24
0,216	15	0,201	15	0,186	13	0,173	13	0,160	12
0,100	7	0,093	7	0,086	7	0,079	6	0,073	6
0,045	4	0,041	3	0,038	3	0,035	2	0,033	3
0,0194	1,6	0,0178	1,4	0,0164	1,3	0,0151	1,3	0,0138	1,1
0,0083	,7	0,0076	,7	0,0069	,6	0,0063	,5	0,0058	,5
0,0034	,3	0,0031	,2	0,0029	,3	0,0026	,2	0,0024	,2
0,0014	,1	0,0013	,1	0,0012	,1	0,0011	,1	0,0010	,1
0,0006	,1	0,0005	,0	0,0005	,1	0,0004	,0	0,0004	,0
0,0002	,0	0,0002	,0	0,0002	,0	0,0002	,0	0,0002	,1

## β) Die oszillatorische Zustandssumme.

§ 29. Wie wir bei der Analyse des Rotationsschwingungsspektrums gesehen hatten, kann man in erster Näherung annehmen, daß sich die Energiestufen des schwingenden Moleküls um gleiche Beträge  $hc\nu_0$  unterscheiden; ebenso wie bei der Rotationsenergie führen wir auch hier im Anschluß an die Erfahrung halbzahlige Laufzahlen ein, und erhalten damit eine molekulare Schwingungsenergie von  $\varepsilon_{\text{osz}} = hc\nu_0(n + 1/2)$ ,  $n = 0, 1, 2 \dots$ , die, wenn man von der Energie der Nullpunktsschwingung ( $n = 0$ ) aus rechnet, in  $\varepsilon_{\text{osz}} = hc\nu_0 n$  übergeht. Da die statistischen Gewichte der Schwingungsenergie nicht mit  $n$  zunehmen, sondern alle mit 1 anzunehmen sind, konvergiert die Zustandssumme  $Z_{\text{osz}}$  so rasch, daß man unterhalb Zimmertemperatur schon oft mit drei Gliedern zur Berechnung auskommen kann<sup>1</sup>:

$$(29,1) \quad Z_{\text{osz}} = e^{-hc\nu_0/kT} + e^{-2hc\nu_0/kT} + e^{-3hc\nu_0/kT};$$

noch einfacher aber wird die Berechnung der kalorischen Größen, wenn man die Summenformel  $\sum e^{-k} = 1/(e^k + 1)$  gebraucht, wodurch man den geschlossenen

Ausdruck  $Z_{\text{osz}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n hc\nu_0/kT} = 1/(e^{hc\nu_0/kT} - 1) = 1/(e^{\Theta_{\text{osz}}/T} - 1)$  erhält, der nach

(29,1) folgende Schwingungsanteile der kalorischen Größen ergibt:

$$(29,2) \quad S_{\text{osz}} = R(1 + \Theta_{\text{osz}}/T) e^{-\Theta_{\text{osz}}/T}$$

$$(29,3) \quad U_{\text{osz}} = R\Theta_{\text{osz}}/(e^{-\Theta_{\text{osz}}/T} - 1)$$

$$(29,4) \quad C_{\text{osz}} = R(\Theta_{\text{osz}}/T)^2 e^{\Theta_{\text{osz}}/T} / (e^{\Theta_{\text{osz}}/T} - 1)^2 = P(\Theta_{\text{osz}}/T)$$

$$(29,5) \quad F_{\text{osz}} = U_{\text{osz}} + U_0 - TS_{\text{osz}}.$$

Diese Formeln lassen erkennen, daß in dieser ersten Näherung alle zweiatomigen Moleküle zwar nicht bei der gleichen absoluten Temperatur  $T$ , aber bei gleichen „reduzierten“ Temperaturen  $T/\Theta_{\text{osz}}$  die gleichen Schwingungsanteile der kalorischen Daten besitzen. Die von PLANCK<sup>2</sup> ursprünglich für eine Strahlungsformel aufgestellte und von EINSTEIN<sup>3</sup> erstmalig in die Theorie der spezifischen Wärmen eingeführte Funktion  $P(\Theta/T)$  ist der Bequemlichkeit des Rechnens wegen in der vorstehenden Tabelle 28 für Werte des Argumentes  $\Theta/T$  zwischen 0,0 und 13,9 zahlenmäßig zusammengestellt<sup>4</sup>. Mit den  $\Theta_{\text{osz}}$  der Tabelle 31 läßt sich die spezifische Wärme aller zweiatomigen Gase im idealen Gaszustand  $C_{v\infty} = C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{osz}} = 3R/2 + 2R/2 + P(\Theta/T) = 4,964 + P(\Theta/T)$  [kcal/kmol · Grad] . . . (29,4a) und  $C_{p_0} = C_{v\infty} + R = 6,951 + P(\Theta/T)$  [kcal/kmol · Grad] . . . (29,4b) leicht ermitteln und mittels der im 2. Abschnitt abgeleiteten Zahlenwerte für  $\Delta C_v$  und  $\Delta C_p$  auf beliebige Drucke umrechnen. Bei  $\text{H}_2$  kann man diese vereinfachte Formel erst für  $t > 100^\circ \text{C}$  einigermaßen genau anwenden, weil hier  $C_{\text{rot}}$  z. B. bei  $0^\circ \text{C}$  um  $\sim 0,03$  [kcal/kmol · Grad] unter dem Grenzwert  $2R/2$  bleibt; auch die spezifischen Wärmen von NO und OH lassen sich angenähert mit der PLANCKSchen Funktion berechnen, wenn man dem eben angegebenen normalen Verlauf der  $C, T$ -Kurve noch die SCHOTTKYSche Umlagerungsfunktion (28,8) hinzufügt.

In der vorstehenden Tabelle 29 findet man ebenso die Zahlenwerte der Funktion  $U_{\text{osz}}/T = R\Theta_{\text{osz}}/T(e^{-\Theta_{\text{osz}}/T} - 1)$  für  $\Theta/T$ -Werte zwischen 0,0 und 12,0 tabelliert; damit wird die innere Energie des zweiatomigen Gases im idealen Gaszustand und mit voll angeregter Rotation  $U_0 = 4,964 \cdot T + \frac{U_{\text{osz}}}{T} T$ , falls man von einer

<sup>1</sup> E. SCHRÖDINGER: Z. Physik Bd. 30 (1924) S. 341.

<sup>2</sup> M. PLANCK: Verh. dtsh. physik. Ges. Bd. 2 (1900) S. 539.

<sup>3</sup> A. EINSTEIN: Ann. Physik Bd. 22 (1907) S. 180.

<sup>4</sup> Diese Tabellen 28—30 hat der Verfasser durch Nachprüfung und teilweise Neuberechnung der entsprechenden Zahlentafeln bei LANDOLT-BÖRNSTEIN gewonnen.

Nullpunktsenergie absieht. Gewöhnlich rechnet man mit dem Energieinhalt zwischen  $T^\circ$  und  $273^\circ$  abs (bzw. in Amerika  $298^\circ$  abs), der dann

$$(29,6) \quad U_0 \Big|_{273}^T = 4,964 (T - 273) + \frac{U_{\text{osz}}}{T} T - \frac{U_{\text{osz}}}{273} 273 \text{ [kcal/kmol]}$$

beträgt. Entsprechend beträgt die Enthalpie zwischen  $T^\circ$  und  $273^\circ$  abs

$$(29,7) \quad H_0 \Big|_{273}^T = 6,951 (T - 273) + \frac{U_{\text{osz}}}{T} T - \frac{U_{\text{osz}}}{273} 273 \text{ [kcal/kmol]}$$

Die in der Technik vielfach gebräuchlichen mittleren spezifischen Wärmen zwischen  $T^\circ$  und  $273^\circ$  nehmen dann folgenden Wert an:

$$(29,8) \quad C_{p_\infty} \Big|_{273}^T = 4,964 + \left( \frac{U_{\text{osz}}}{T} T - \frac{U_{\text{osz}}}{273} 273 \right) / (T - 273).$$

$$(29,9) \quad C_{p_0} \Big|_{273}^T = 6,951 + \left( \frac{U_{\text{osz}}}{T} T - \frac{U_{\text{osz}}}{273} 273 \right) / (T - 273);$$

statt  $(T - 273)$  kann man auch  $t [^\circ\text{C}]$  einsetzen.

Die folgende Tabelle 30 gibt die Zahlenwerte der oszillatorischen Entropie als Funktion von  $\Theta_{\text{osz}}/T$  für Argumentwerte zwischen 0,1 und 6 an. Für die

absolute Entropie im idealen Gaszustand gilt  $S^{\text{id}} = C_{p_{\text{const}}} \ln T + \int_0^T \frac{C_{\text{osz}}}{T} dT - R \cdot \ln p + S_0$ , wobei wir für zweiatomige Gase  $C_{p_{\text{const}}} = 6,951$  [kcal/kmol · Grad]

setzen,  $\ln T = 2,3026 \cdot \log T$ ,  $\int_0^T \frac{C_{\text{osz}}}{T} dT = S_{\text{osz}}$  nach Tabelle 30 und  $R \cdot \ln p = 0$

wegen  $p = 1$  [Atm.]. Damit wird

$$(29,10) \quad S_{p=1}^{\text{id}} = 16,005 \cdot \log T + S_{\text{osz}} + S_0.$$

Gewöhnlich rechnet man nicht mit der absoluten Entropie, sondern nur ihrer Differenz zwischen  $T$  und  $273^\circ$  bzw.  $298^\circ$  abs, in welchem Fall man von (29,10) denselben Ausdruck mit  $T = 273^\circ$  bzw.  $T = 298^\circ$  abzuziehen hat und  $S_0 = 4,573$

$\left( \frac{3}{2} \log M + \log I_0 + \log \frac{Z_c}{S} + 38,335 \right)$  fortfällt. Eine Zusammenstellung dieser

„Standardentropien“, die aus der Zustandssumme ohne Vernachlässigungen ausgerechnet und außerdem experimentell geprüft sind, findet man in Tabelle 93.

Die Entropie bei einem von  $p = 1$  [Atm.] abweichenden Druck erhält man, wenn man von der Entropie beim Normdruck die Größe  $R \cdot \ln p = 2,3026 \cdot R \cdot \log p = 4,573 \cdot \log p$  abzieht und den realen Gaszustand berücksichtigt, demzufolge

bei mäßigen Drucken außerdem der Betrag  $\Delta S_p = -\frac{1}{3} \Delta C_p$  nach der BER-THELOTSCHEN Gleichung (§ 8, Tabelle 94) abzusetzen ist.

Für die Berechnung der freien Energie und der freien Enthalpie mit Hilfe der PLANCKSchen Funktion sind keine besonderen Tabellen nötig, weil man  $F = U - TS$  und  $G = H - TS$  aus den Tabellen 29 und 30 für  $U/T$  und  $S$  ableiten kann.

Kennt man außer der Grundschwingung auch die Oberschwingungen des Moleküls, die zueinander nicht genau in dem von PLANCK-EINSTEIN vorausgesetzten ganzzahligen Verhältnis stehen, so läßt sich die Berechnung verfeinern. Dazu gehen wir von der Formel für die Energie des anharmonischen Oszillators aus (vgl. S. 50) und setzen demgemäß die Schwingungsenergie

$$(29,11) \quad \varepsilon_{\text{osz}} = h c (\nu_e (n + 1/2) - x_e \nu_e (n + 1/2)^2 + y_e \nu_e (n + 1/2)^3 \pm \dots,$$

worin  $\nu_e$  die Grundfrequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für verschwindend kleine Amplituden,  $n$  die eingeführten Quantenzahlen 0, 1, 2, ... und  $x_e$  und  $y_e$  die von KRATZER eingeführten Anharmonizitätskonstanten bedeuten. Rechnet man

Tabelle 30.  $S_{\text{Osz}} = R(1 + \Theta_{\text{Osz}}/T) \cdot e^{-\Theta_{\text{Osz}}/T}$  für  $\Theta_{\text{Osz}}/T = 0,1$  bis  $\Theta_{\text{Osz}}/T = 6$ , zur Be-  
 $p = 1$  [Atm.].  $S_{p=1}^{\text{id}} = 16,0054 \log T + S_{\text{Osz}}$ ; Entropiedifferenz zwischen  $T^\circ$  und  $273^\circ$   
 zweier Zahlen in Einheiten

$\Theta/T$	,00	$\Delta$	,01	$\Delta$	,02	$\Delta$	,03	$\Delta$	,04	$\Delta$
0,1	6,56	20	6,36	18	6,18	16	6,02	14	5,88	14
0,2	5,19	10	5,09	9	5,00	8	4,92	9	4,83	9
0,3	4,39	7	4,32	7	4,25	6	4,19	6	4,13	5
0,4	3,82	5	3,77	4	3,73	5	3,68	4	3,64	5
0,5	3,39	4	3,35	4	3,31	4	3,27	4	3,23	4
0,6	3,03	4	2,99	3	2,96	3	2,93	3	2,90	3
0,7	2,73	3	2,70	2	2,68	3	2,65	2	2,63	3
0,8	2,48	2	2,46	2	2,44	3	2,41	2	2,39	2
0,9	2,26	2	2,24	2	2,22	2	2,20	2	2,18	2
1,0	2,066	2,0	2,046	1,9	2,027	1,8	2,009	1,8	1,991	1,7
1,1	1,893	1,6	1,877	1,6	1,861	1,6	1,845	1,5	1,830	1,5
1,2	1,739	1,5	1,724	1,5	1,709	1,4	1,695	1,4	1,681	1,4
1,3	1,599	1,4	1,585	1,3	1,572	1,3	1,559	1,2	1,547	1,3
1,4	1,472	1,2	1,460	1,2	1,448	1,2	1,436	1,2	1,424	1,1
1,5	1,356	1,0	1,346	1,1	1,335	1,0	1,325	1,1	1,314	1,0
1,6	1,251	1,0	1,241	1,0	1,231	1,0	1,221	1,0	1,211	,9
1,7	1,155	,9	1,146	1,0	1,136	,9	1,127	,9	1,118	,9
1,8	1,066	,9	1,057	,8	1,049	,8	1,041	,8	1,033	,9
1,9	0,985	,8	0,977	,8	0,969	,8	0,961	,8	0,953	,7

$\Theta/T$	,0	$\Delta$	,1	$\Delta$	,2	$\Delta$	,3	$\Delta$	,4	$\Delta$
2	0,910	6,9	0,841	6,4	0,777	5,8	0,719	5,5	0,664	5,0
3	0,412	3,1	0,381	2,9	0,352	2,7	0,325	2,5	0,300	2,3
4	0,184	1,5	0,169	1,3	0,156	1,2	0,144	1,2	0,132	1,0
5	0,080	,7	0,073	,6	0,067	,5	0,062	,5	0,057	,5
6	0,034	,3	0,031	,3	0,028	,2	0,026	,3	0,023	,2

die Energien wieder vom Energieniveau für  $n=0$  aus und führt statt  $\nu_e$  die Wellenzahl der Grundschwingung ( $n=0$ ) mit endlicher Amplitude gemäß  $\nu_0 = \nu_e - x_e \nu_e + \frac{3}{4} y_e \nu_e + \dots$  ein, so wird die Schwingungsenergie

$$(29,12) \quad \epsilon_{\text{Osz}} = h c (\nu_0 n - x_0 \nu_0 n^2 + y_0 \nu_0 n^3 + \dots).$$

Die Größen  $x_0 \nu_0$ ,  $y_0 \nu_0$  oder  $x_e \nu_e$ ,  $y_e \nu_e$  sind von WEIZEL<sup>1</sup> zusammengestellt worden.

Beispielsweise hat HERZBERG<sup>2</sup> für ein im ultravioletten Wellenlängenbereich zwischen 3300 und 2000 ÅE (1 ÅE =  $10^{-8}$  cm) liegendes Bandensystem des Phosphordampfes  $P_2$  die empirische Beziehung  $\nu = 46790,1 + 472,62 \cdot n' - 2,600 \cdot n'^2 + 0,0217 \cdot n'^3 - (777,62 \cdot n'' - 2,8118 \cdot n''^2 - 0,00533 \cdot n''^3)$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] abgeleitet, dabei beziehen sich die Laufzahlen  $n''$  auf den unteren,  $n'$  auf den nach der Formel um 46790,1  $\text{cm}^{-1}$  höheren Elektronenzustand. Vergleichen wir nun die HERZBERGSche Formel mit dem allgemeinen Ausdruck (29,12), so finden wir  $x_0'' \nu_0'' = 2,8118$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], also schon sehr klein gegen  $\nu_0 = 777,62$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], und das dritte Glied  $y_0'' \nu_0'' = 0,00533$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] kommt als zu geringfügig überhaupt nicht in Betracht. Dieses Beispiel zeigt, daß hier die bei der Ableitung der Funktion  $P(\Theta/T)$  usw. vorausgesetzte Harmonizität der Schwingung hinreichend zutrifft, denn die Grund- und Oberschwingungen verhalten sich wie  $\nu_e(1-2x) : 2\nu_e(1-3x) : 3\nu_e(1-4x)$ .

<sup>1</sup> W. WEIZEL: Bandenspektren, S. 370—371. Leipzig 1931. Vgl. auch W. JEVONS: Band-Spectra of diatomic Molecules. London 1932; LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd., 3. Teil, Tabelle 265e, S. 2349.

<sup>2</sup> G. HERZBERG: Ann. Physik Bd. 15 (1932) S. 677.

rechnung der Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  zweiatomiger Gase im idealen Gaszustand bei abs  $S_{p=1}^{\text{id}} \Big|_T = 16,0054 \log T - 16,0054 \log 273 + S_{p=1}^{\text{id}} \Big|_T - S_{p=1}^{\text{id}} \Big|_{273}$ . Differenzen  $\Delta$  der 2. Dezimale. Nach JUSTI.

,05	$\Delta$	,06	$\Delta$	,07	$\Delta$	,08	$\Delta$	,09	$\Delta$
5,74	13	5,61	12	5,49	11	5,38	10	5,28	9
4,74	8	4,66	7	4,59	7	4,52	7	4,45	6
4,08	5	4,03	6	3,97	5	3,92	5	3,87	5
3,59	4	3,55	4	3,51	4	3,47	4	3,43	4
3,19	4	3,15	3	3,12	3	3,09	3	3,06	3
2,87	3	2,84	3	2,81	2	2,79	3	2,76	3
2,60	2	2,58	3	2,55	2	2,53	2	2,51	3
2,37	2	2,35	2	2,33	2	2,31	3	2,28	2
2,16	2	2,14	1	2,13	2	2,11	2	2,09	2,4
1,974	1,7	1,957	1,7	1,940	1,5	1,925	1,6	1,909	1,6
1,815	1,6	1,799	1,5	1,784	1,5	1,769	1,5	1,754	1,5
1,667	1,4	1,653	1,4	1,639	1,4	1,625	1,3	1,612	1,3
1,534	1,2	1,522	1,3	1,509	1,2	1,497	1,2	1,485	1,3
1,413	1,2	1,401	1,1	1,390	1,2	1,378	1,1	1,367	1,1
1,304	1,1	1,293	1,1	1,282	1,0	1,272	1,1	1,261	1,0
1,202	1,0	1,192	1,0	1,182	,9	1,173	,9	1,164	,9
1,109	,8	1,101	,9	1,092	,9	1,083	,8	1,075	,9
1,024	,8	1,016	,8	1,008	,8	1,000	,8	0,992	,7
0,946	,8	0,938	,7	0,931	,7	0,924	,7	0,917	,7
,5	$\Delta$	,6	$\Delta$	,7	$\Delta$	,8	$\Delta$	,9	$\Delta$
0,614	4,7	0,567	4,3	0,524	4,0	0,484	3,7	0,447	3,5
0,277	2,2	0,255	1,9	0,236	1,9	0,217	1,7	0,200	1,6
0,122	1,0	0,112	,9	0,103	,8	0,095	,8	0,087	,7
0,052	,6	0,048	,4	0,044	,3	0,041	,4	0,037	,3
0,021	,1	0,020	,2	0,018	,2	0,016	,1	0,015	,1

$\gamma$ ) Die Wechselwirkung zwischen Rotation und Oszillation.

§ 30. Von größerer Bedeutung ist bei höheren Temperaturen die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung, die wir durch den Ansatz  $Z_i = Z_e Z_{\text{rot}} Z_{\text{osz}}$  zunächst vernachlässigt haben, um sie nun durch einen Faktor  $Z_{\text{rot, osz}}$  anstatt  $Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{osz}}$  in Rechnung zu stellen. Demgemäß müssen in dem Ausdruck für die Energie des oszillierenden Rotators außer den Schwingungsquanten Rotationsquanten auftreten, deren Größe von der Schwingungsquantenlaufzahl  $n$  abhängt:

$\epsilon_{\text{rot, osz}} = hcv + hc(v_0 n + x_0 v_0 n^2 + \dots) + hc(B_n(m + 1/2)^2 + D_n(m + 1/2)^4 + \dots)$ . Bezeichnet man mit  $B_e$  die Größe  $h^2/8 \pi^2 c J_e$  derjenigen Moleküle, deren Kernabstand konstant im Gleichgewichtszustand bleibt, mit  $B_0$  die Größe  $B_0 = h^2/8 \pi^2 c J_0$  der mit  $n=0$  schwingenden Kerne, und mit  $\alpha$  und  $\beta$  aus dem Spektrum zu entnehmende Konstante (vgl. H. ZEISE a. a. O.), so gilt für  $B$  im  $n$ -ten Schwingungszustand

$$B_n = B_e - \alpha(n + 1/2) + (n + 1/2)^2 \pm = B_0 - \alpha n + \gamma n^2 \pm \dots;$$

und für die „Dissoziationsenergie“  $D$ , die notwendig ist, das Molekül in seine beiden freien neutralen Atome zu trennen:

$$D_n = D_e - \beta(n + 1/2)^3 + \dots = D_0 + \beta n^2 + \dots;$$

wegen  $\gamma \ll \alpha$  ist  $B_0 \approx B_e - \alpha/2$  und  $D_0 \approx D_e - \beta/4$ .

Wächst bei steigender Temperatur  $n$ , so wird  $B_n$  kleiner, also  $J_n$  größer; diese Erscheinung spielt als „Streckungseffekt“ besonders bei der Berechnung der kalorischen Daten von  $H_2$  (s. § 33) eine Rolle.

Für höhere Temperaturen ( $kT \gg kcB_n$ ) kann man, wie es MULHOLLAND (s. oben) zuerst für  $Z_{\text{rot}}$  durchgeführt hat, die Zustandssumme  $Z_{\text{osz, rot}}$  durch ein Integral ersetzen und so zu einer Näherungsformel<sup>1</sup> gelangen, die z. B. die Größe  $F/T$  auf  $\pm 0,001$  genau wiedergibt. Das hierbei erforderliche Rechenwerk haben GORDON und BARNES<sup>2</sup> durch eine Vereinfachung der Endformel und Angabe von Funktionstabellen wesentlich vereinfacht.

Damit beherrschen wir die Berechnung der kalorischen Größen zweiatomiger Moleküle vollständig und können nun wie im Falle der einatomigen Gase die chemische Konstante  $j_k$  bzw. die Dampfdruckkonstante  $j_p$  ableiten. Solange  $C_{\text{rot}} + C_{\text{tr}} = 5R/2$  und  $S_{\text{osz}} \approx 0$  ist, führt der Vergleich der thermodynamischen mit der statistischen Dampfdruckformel zu dem Ergebnis

$$(30,1) \quad j' = j'_k = j'_p = 3/2 \log M + \log J_0 + \log Z_e/s + 36,815.$$

Handelt es sich um kein einfaches Gas, sondern treten zwei verschiedene Molekülmodifikationen auf, so hat man nach FOWLER<sup>3</sup> ein Zusatzglied einzuführen, das z. B. für  $H_2$  mit  $1/4$  Para- und  $3/4$  Orthomolekülen den Betrag  $3/4 R \cdot \ln 3$  annimmt, so daß

$$(30,2) \quad j' = 36,815 + 1,5 \cdot \log M + \log J_0 + 0,75 \cdot \log 3 = -3,363$$

wird, wenn man  $J_0 = 4,63 \cdot 10^{-41}$ ,  $Z_e/s = 1$  und  $s = 2$  einsetzt.

Tabelle 31. Grundschnwingungen  $\nu_0$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], charakteristische Temperaturen  $\Theta_{\text{osz}}$ , Symmetriezahlen  $s$  und Trägheitsmomente  $J$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ] zweiatomiger Gase<sup>3</sup>.

Gas	$\nu_0$	$\Theta_{\text{osz}}$	$s$	$J \cdot 10^{40}$	Gas	$\nu_0$	$\Theta_{\text{osz}}$	$s$	$J \cdot 10^{40}$
$H_2$ . .	4283	6130	2	0,466	HF . .	4050	5790	1	1,35
$F_2$ . .	1071	1533	2	27,8	HCl . .	2887	4130	1	2,649
$Cl_2$ . .	561	801	1	114	HBr . .	2938	4200	1	3,263
$Br_2$ . .	323	461	1	42,5	HJ . .	2270	3245	1	4,308
$J_2$ . .	214	305	2	741,5	HO . .	3570	5110	1	1,498
ClJ . .	383	547	1	242	NO . .	1892	2705	1	16,51
$O_2$ . .	1556	2224	2	19,23	CO . .	2155	3085	1	14,43
$N_2$ . .	2345	3350	2	13,84					

Die Ausnahmestellung des  $H_2$  als Molekül mit einem extrem kleinen Trägheitsmoment äußert sich ferner darin, daß diese Formel erst oberhalb von  $100^\circ C$  genau gilt, wo  $C_{\text{rot}} = 2R/2$  ist; unterhalb von  $80^\circ$  abs wendet man wegen  $C_{\text{rot}} = 0$  die Dampfdruckkonstantenformel des einatomigen Gases mit dem FOWLERSchen Zusatzglied an und erhält so den Wert

$$(30,3) \quad j' = -1,587 + 1,5 \cdot \log M + 0,75 \cdot \log 3 = -0,772,$$

wenn man  $J_0 = 4,63 \cdot 10^{-41}$ ,  $g = 1$  und die Symmetriezahl (Tab. 31)  $s = 2$  setzt. Diese beiden Formeln erklären auch quantitativ den experimentellen Befund von EUCKEN, KARWAT und FRIED<sup>4</sup>, daß sich die chemische „Konstante“ des  $H_2$  beim Übergang von hohen zu tiefen Temperaturen um einen rotatorischen Anteil  $j'_r = (S_{\text{rot}} - R)/4,573 = -2,595$  ändert, liefern doch unsere Formeln (30,2) und (30,3) eine Differenz von  $-2,591$ . Dieselbe Erscheinung, daß die chemische „Konstante“ eigentlich von der Temperatur abhängt, beobachtet man auch bei solchen Molekülen, die, wie NO und OH, einen Buckel der  $C, T$ -Kurve (SCHOTTKYSche Umlagerungsfunktion) aufweisen; in diesem Falle wird, wie wir oben sahen, ein konstanter Grenzwert von  $Z_e$  und damit von  $j'$  erst dann er-

<sup>1</sup> W. F. GLAUCQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 1731.

<sup>2</sup> A. G. GORDON and C. BARNES: J. physic. Chem. Bd. 1 (1933) S. 297.

<sup>3</sup> R. H. FOWLER: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 118 (1928) S. 52.

<sup>4</sup> A. EUCKEN, E. KARWAT u. F. FRIED: Z. Physik Bd. 29 (1924) S. 1.



reicht, wenn die Moleküle gleichmäßig auf beide Komponenten des elektronischen Grundzustandes verteilt sind. Zahlenrechnungen hierfür stammen von JOHNSTON und CHAPMAN<sup>1</sup>, wonach z. B. bei 100° abs der um 124 [cm<sup>-1</sup>] = 353 [kcal/kmol] höhere Energiezustand nur von 13,5%, bei 298,1° von 34,5% und bei 1000° abs von 44,8% der Moleküle erreicht ist. Die chemische Konstante des NO ist von FOWLER und STERNE berechnet worden; danach strebt sie einem Grenzwert von  $j' = 0,696$  zu und beträgt bei 110° abs  $j' = 0,479$ , während die etwas streuenden Meßwerte im Mittel  $j' = 0,55$  liefern.

Wie für einatomige Gase haben EUCKEN und seine Schule auch für die zweiatomigen Moleküle die Dampfdruckkonstanten experimentell ermittelt. In der nebenstehenden Tabelle 32 geben wir EUCKENS<sup>2</sup> Vergleich zwischen den gemessenen  $j'_p$  und den statistisch berechneten  $j'$  wieder, aus dem die Übereinstimmung der  $j'_p$  und  $j'$  hervorgeht, die nachträglich unsere dem NERNSTschen Wärmesatz entsprechende Annahme  $j' = j'_p = j'_k$  rechtfertigt; auch die Vernachlässigung der Kernspinenergien (sie heben sich in  $Z_e$  und  $s$  heraus) bei der statistischen Ableitung der  $j'$ -Werte ist danach experimentell zutreffend.

Die Entropie im idealen Gaszustand steht mit  $j'$  bei  $p=1$  [Atm.] in der Beziehung

$$(30,4) \quad S_{p=1}^{\text{id}} = 4,573 \cdot j' + 16,00 \cdot \log T + 6,951,$$

die für die Standardtemperatur  $T = 298,1^\circ$  abs einfach  $S_{p=1}^{\text{id}}|_{298,1^\circ} = 4,573 \cdot j' + 46,545$  lautet; dabei ist vorausgesetzt, daß  $S_{\text{osz}}$  (nach Tabelle 30)  $\approx 0$  ist, wie es für  $T \leq 298^\circ$  abs vielfach zutrifft.

### e) Mehratomige Moleküle.

Die kalorischen Daten der mehratomigen Moleküle lassen sich grundsätzlich ebenso wie die der zweiatomigen aus den spektroskopisch beobachteten rotatorischen, oszillatorischen, elektronischen und Kernspinenergiestufen berechnen; wenn man hier trotzdem nicht immer die gleiche Genauigkeit wie bei den einfachen Molekülen erreicht, so liegt dies hauptsächlich an der großen Anzahl der möglichen Eigenschwingungen eines Moleküls mit  $N > 3$  Atomen, die mit  $3N - 6$  z. B. für das technisch wichtige Propan den Betrag 27 erreicht. Die Aufgabe, ein Spektrum mit so vielen übereinander gelagerten Bandensystemen zu ordnen, ist um so schwieriger, als zu der uns schon bekannten Wechselwirkung zwischen Rotations- und Oszillationsenergie noch die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Schwingungsfrequenzen<sup>3</sup> tritt, die zur Bildung weiterer neuer Frequenzen führen kann; ferner treten bei einem vielatomigen Molekül im allgemeinen drei verschiedene Trägheitsmomente und damit Rotationsquanten mit verschiedenen Quantenzahlen auf, der Betrag der Symmetriezahl  $s$

Tabelle 32. Gemessene Dampfdruckkonstanten  $j'_p$  und statistisch berechnete  $j'$  zweiatomiger Gase nach EUCKEN, ZEISE und WOHL.  $p$  in [Atm.].

Stoff	$J \cdot 10^{10}$	$a$	$s$	$j'_{\text{ber}}$	$j'_p \cdot \text{beob}$
H <sub>2</sub> . .	0,466	1	2	-3,606	-3,685
N <sub>2</sub> . .	13,84	1	2	-0,174	-0,153
O <sub>2</sub> . .	19,23	3	2	+0,533	+0,547
Cl <sub>2</sub> . .	113,9	1	2	+1,347	+1,65
Br <sub>2</sub> . .	342,5	1	2	+2,354	+2,57
J <sub>2</sub> . .	741,5	1	2	+2,991	+3,08
HCl . .	2,65	1	1	-0,419	-0,40
HJ . .	4,31	1	1	+0,610	+0,65
NO . .	16,51	1	1	+0,550	+0,55
CO . .	14,43	1	1	+0,145	-0,075

<sup>1</sup> H. L. JOHNSTON and L. T. CHAPMAN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 153.

<sup>2</sup> A. EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236. Leipzig 1932. — Physik. Z. Bd. 30 (1929) S. 818; Bd. 31 (1930) S. 361.

<sup>3</sup> E. FERMI: Z. Physik Bd. 71 (1931) S. 250.

(vgl. § 28) bedarf eingehender Diskussion<sup>1,2</sup> und schließlich bereitet auch die Vielfachheit der Elektronenzustände größere Schwierigkeiten.

Je nach der Schwierigkeit des Rechnungsganges unterscheiden wir drei Fälle: 1. die Berechnung läßt sich einfach durch Addition konstanter Beträge für  $C_{\text{tr}}$  und  $C_{\text{rot}}$  und von PLANCKSchen Funktionen für die verschiedenen  $\nu$  bzw.  $\Theta_{\text{osz}}$  unter Vernachlässigung von  $Z_e$  und  $Z_k$  ausführen; 2. die Berechnung gelingt erst nach genauer Analyse des jeweiligen Spektrums und entsprechendem Ansatz der Zustandssumme; 3. das Spektrum läßt sich bei Molekülen mit sehr vielen Atomen und dementsprechend vielen Spektrallinien nicht sicher ordnen.

Den einfachen ersten Fall werden wir als technisch ausführbar hier vollständig behandeln, dagegen im 3. Fall der ganz unsicheren statistischen Berechnung der kalorischen Daten die weniger ungenaue direkte kalorimetrische Messung vorziehen. Den 2. Fall werden wir allgemein nur auszugsweise behandeln und erst im spezielleren Teil auf die besonderen Rechenverfahren hinweisen; der physikalisch interessierte Leser findet eine eingehendere Behandlung der Spektren vielatomiger Moleküle bei WEIZEL<sup>3</sup> und der Zustandssummen bei ZEISE<sup>4</sup> sowie STERNE und FOWLER<sup>5</sup>.

#### α) Einfache Näherungsformeln.

§ 31. Wie bei den zweiatomigen Formeln betrachten wir auch hier den einfachsten Fall, daß wir den elektronischen Anteil von  $C$ ,  $S$ ,  $F$  und  $H$  bis auf die Vielfachheit des Grundzustandes vernachlässigen können, daß der Rotationsanteil wegen  $kT > hcB$  voll erregt ist, daß keine verschiedenen Molekülmodifikationen auftreten und daß man die Schwingungen der Atome innerhalb eines Moleküls wegen ihrer Harmonizität und wegen vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Schwingungen untereinander und zwischen Schwingung und Rotation durch PLANCKSche Funktionen berücksichtigen kann. Dann vereinfacht sich z. B. der Ansatz  $C_v = C_{\text{tr}} + C_e + C_{\text{rot, osz}}$  zu  $C_v = C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{osz}} = 3 R/2 + fR/2 + P_1(\Theta/T) + P_2(\Theta_2/T) + \dots$ , wobei  $f$  die Anzahl der rotatorischen Freiheitsgrade und  $P_n$  die PLANCKSche Funktion (Tabelle 28) bedeutet. Liegen die Atome alle auf einer Verbindungslinie, wie bei  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  („gestreckte“ Moleküle), so hat man ebenso wie beim zweiatomigen hantelförmigen Molekül nur zwei rotatorische Freiheitsgrade ( $f=2$ ) anzusetzen, die oberhalb von Zimmertemperatur  $C_{\text{rot}} = \text{const} = 2 R/2$  ergeben; meistens liegen die Atome nicht auf einer Geraden, sondern bilden z. B. die Endpunkte eines Dreiecks ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) oder einer einfachen Pyramide ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ) oder ähnlich, so daß alle drei Hauptträgheitsmomente zu berücksichtigen sind:  $C_{\text{rot}} = 3 R/2$ . Da die spezifische Wärme von geringen Änderungen von  $\Theta_{\text{osz}}$  nicht merklich beeinflußt wird, darf man mehrere voneinander nicht sehr verschiedene  $\Theta_{\text{osz}}$  zu einem Mittelwert vereinigen und z. B. beim  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül statt mit  $C_{\text{osz}} = P(2280/T) + P(5370/T) + P(5510/T)$  mit  $C_{\text{osz}} = P(2280/T) + 20(5440/T)$  rechnen. In Tabelle 33 findet man dementsprechend charakteristische Temperaturen  $\Theta_{\text{osz}}$  mehratomiger Moleküle zusammengestellt; die Zahlen  $q$  geben an, wieviel Freiheitsgraden die Schwingungsfrequenz entspricht bzw. wie vielfach die Funktion  $P(\Theta/T)$  anzusetzen ist.

Als Rechenbeispiel möge die Frage nach der spezifischen Wärme  $C_p$  der  $\text{CO}_2$  bei  $t=100^\circ\text{C}$  und  $p=2$  Atm. behandelt werden. Da es sich nach EUCKEN um ein gestrecktes Molekül handelt, ist  $C_{\text{rot}} = 2 R/2$  und die Anzahl der oszilla-

<sup>1</sup> W. SCHOTTKY, H. ULICH u. C. WAGNER: Thermodynamik, S. 260. Berlin 1930.

<sup>2</sup> G. E. GIBSON u. W. HEITLER: Z. Physik Bd. 49 (1928) S. 465.

<sup>3</sup> W. WEIZEL: Bandenspektren. Leipzig 1931.

<sup>4</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 39 (1933) S. 758.

<sup>5</sup> E. T. STERNE and R. H. FOWLER: Rev. Mod. Physics Bd. 4 (1932) S. 636.

Tabelle 33. Charakteristische Temperaturen  $\Theta$  der Vielfachheit  $q$ , temperaturunabhängiger Anteil der Molwärme  $C_p \text{ const.}$ , mittlere Trägheitsmomente  $10^{40} \cdot J = \sqrt{J_1 J_2 J_3}$  und Symmetriezahlen  $s$  mehratomiger Moleküle. Die Literaturhinweise sind im Text des speziellen Teiles gegeben. Weitere  $\Theta$ -Werte in Tabelle 79 und 83.

Gas	$C_p \text{ const.}$	$q$	$\Theta$	$10^{40} \cdot J$	$s$	Gas	$C_p \text{ const.}$	$q$	$\Theta$	$10^{40} \cdot J$	$s$
CO <sub>2</sub> . .	6,951	2	960	70,2	2	NH <sub>3</sub> .	7,944	1	1357	3,22	3
		1	1830					2	2336		
		1	3280					3	4776		
CS <sub>2</sub> . .	6,951	2	568	247	2	PH <sub>3</sub> . .	7,944	1	1420	7,97	3
		1	939					2	1610		
		1	2194					3	3160		
N <sub>2</sub> O .	6,951	2	844	66,1	1	AsH <sub>3</sub> .	7,944	1	1440		3
		1	1842					2	1300		
		1	3185					3	3040		
HCN .	6,951	2	1020	18,7	1	CH <sub>4</sub> . .	7,944	3	1870	5,30	12
		1	2990					2	2170		
		1	4710					3	4320		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .	6,951	2	859	23,51	2	CCl <sub>4</sub> .	7,944	1	4400		12
		2	1044					2	341		
		1	2828					3	440		
COS .	6,951	1	4693	137	1	CF <sub>4</sub> . .	7,944	1	630	?	12
		1	4826					3	1114		
		2	746					2	720		
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .	6,951	1	1230	?	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	7,944	3	935	17,4	4
		1	2936					1	1430?		
		2	730					3	1935		
H <sub>2</sub> O .	7,944	2	1060	1,784	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	9,930	1	1184	14,7	18
		2	1230					1	1346		
		1	3080					2	1360		
D <sub>2</sub> O .	7,944	1	3340	3,40	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	9,930	1	1575		
		1	5510					1	1922		
		1	1690					1	2068		
SO <sub>2</sub> . .	7,944	1	5370	42,5	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	9,930	1	2305		
		2	3910					1	4279		
		1	750					1	4324		
H <sub>2</sub> S .	7,944	1	1650	3,63	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	9,930	1	4395		
		1	1950					1	4450		
		2	1810					2	1073		
H <sub>2</sub> S .	7,944	1	3750	3,63	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	9,930	2	1183		
		3	2090					1	1421		
		2	2120					1	1960		
		4	4145					3	2090		
		1	4230					2	2120		
		1	4230					4	4145		
		1	4320					1	4320		

torischen Freiheitsgrade des dreiatomigen Moleküls ( $N=3$ )  $3N-5=9-5=4$ . Das Kohlendioxidmolekül führt senkrecht zur Verbindungslinie der Atome (Abb. 15c), der „Valenzrichtung“, eine „Deformationsschwingung“ (in der Literatur mit  $\delta$  bezeichnet) aus, die im ultraroten Spektrum mit  $\Delta\nu = 670$  [cm<sup>-1</sup>] auftritt und entsprechend zwei Freiheitsgraden ( $q=2$ )

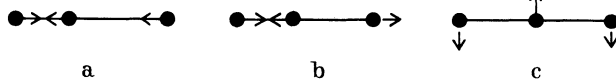


Abb. 15a—c. Schwingungstypen des O—C—O-Moleküls.

mit  $2P(hc\Delta\nu/kT) = 2P(1,432\Delta\nu/T) = 2P(960/T)$  zu berücksichtigen ist. Ferner bemerkt man im Rotationsschwingungsspektrum eine Oszillationsfrequenz  $\Delta\nu = 2290$  [cm<sup>-1</sup>], die von der antisymmetrischen Schwingung der beiden O-Atome in der Valenzrichtung gegen das zentrale C-Atom herrührt (Abb. 15b); sie heißt

nach MECKE  $\nu(a)$  und liefert für die Schwingungswärme den Beitrag  $P(3280/T)$ . Die symmetrische Valenzschwingung der beiden O-Atome gegeneinander (Abb. 15a) verläuft ohne Änderung des Dipolmomentes und ist daher im ultraroten Spektrum nicht zu bemerken, aus dem Ramanspektrum kann man aber diese mit  $\nu(s)$  bezeichnete Frequenz zu  $\Delta\nu = 1283$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] entnehmen, so daß der vierte oszillatorische Freiheitsgrad mit  $P(1830/T)$  einzusetzen ist. Somit wird  $C_{p_0} = C_{v_\infty} + R = 7R/2 + 2P(960/T) + P(1830/T) + P(3280/T)$ ; für  $t = 100^\circ\text{C} = 373,2^\circ$  abs entnimmt man aus Tabelle 28  $2P(960/373) = 2P(2,573) = 1,177$ ,  $P(1830/373) = P(4,906) = 0,359$  und  $P(3280/373) = P(8,793) = 0,023$ , so daß  $C_{p_0} = 9,687$  wird. Beim Übergang von  $p=0$  auf  $p=2$  Atm. hat man nach der BERTHELOTschen Zustandsgleichung gemäß Tabelle 94  $\Delta C_p = 0,075$  [ $\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}$ ] zu addieren, so daß sich der gesuchte Zahlenwert für  $C_p$  von  $\text{CO}_2$  bei  $t=100^\circ\text{C}$  und  $p=2$  Atm. zu  $9,762$  [ $\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}$ ] ergibt. Nach demselben Schema lassen sich die kalorischen Daten anderer mehratomiger Gase berechnen, wozu Tabelle 34 alle nötigen Unterlagen bietet; in der 2. Spalte findet man unter

Tabelle 34. Statistisch berechnete wahre chemische Konstanten  $j'_k$  und kalorimetrisch ermittelte Dampfdruckkonstanten  $j'_p$  mehratomiger Gase.

Vgl. auch die Tabelle 93 für die berechneten und gemessenen Standardentropien.

Gas	$j'_k$	$j'_p$	Autoren	Literatur im
$\text{H}_2\text{S}$ . . . . .	-0,897	-0,91 <sub>8</sub> ± 0,03	CLUSIUS u. FRANCK	§ 46
$\text{PH}_3$ . . . . .	-0,662	-0,66 <sub>6</sub> ± 0,02	CLUSIUS u. FRANCK	§ 48
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	-1,775	-1,86 <sub>0</sub>	GORDON u. BARNES	§ 45
$\text{CH}_4$ . . . . .	-1,91 <sub>0</sub>	-1,94 <sub>1</sub> ± 0,02	FRANCK u. CLUSIUS	§ 51

$C_{p \text{ const}}$  den bei normalen Temperaturen konstanten  $C_p$ -Anteil  $C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} + R$ , der für die gestreckten Moleküle, wie beim  $\text{CO}_2$ -Beispiel, den Betrag  $7R/2 = 6,951$ , für nicht gestreckte den Wert  $8R/2 = 7,944$  annimmt. Wie man sieht, wird selbst für so einfache Kohlenwasserstoffe wie  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  die statistische Berechnung recht umständlich wegen der großen Anzahl der Grundschwingungen ( $3N-6$  bei nicht gestreckten Molekülen). Für  $\text{C}_2\text{H}_6$  sind nach dem Vorgang von EUCKEN und PARTS<sup>1</sup> statt 18 nur 17 oszillatorische Freiheitsgrade angeführt, und der letzte, entsprechend einer freien Rotation<sup>2</sup> der beiden Methylgruppen ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), mit  $R/2$  als voll erregter rotatorischer Freiheitsgrad in  $C_{p \text{ const}}$  eingerechnet (vgl. hierzu § 53 und § 55). Eine Diskussion und Bestimmung der Grundschwingungen und Symmetriezahlen vielatomiger Moleküle hat E. B. WILSON<sup>3</sup> gegeben.

Die absolute Entropie gestreckter Moleküle beträgt wie bei den hantelförmigen zweiatomigen Molekülen

$$(31,1) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= R \left( \frac{7}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M + \ln \frac{Z_e Z_k n_J}{s} + \ln J \right) \\ &\quad + 175,38 + S(\Theta_1/T) + S(\Theta_2/T) + \dots \\ &= 4,573 \left( 3,5 \cdot \log T + 1,5 \cdot \log M + \log \frac{Z_e Z_k Z_n}{s} + \log J \right) \\ &\quad + 175,38 + S(\Theta_1/T) + S(\Theta_2/T) + \dots; \end{aligned} \right.$$

für die praktisch wichtigere Entropiedifferenz zwischen zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_0$  erhält man den einfacheren Ausdruck

$$(31,2) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{T_1} - S_{T_0} &= 16,005 \cdot \log(T_1/T_0) + S(\Theta_1/T_1) + S(\Theta_2/T_1) + \dots \\ &\quad \dots - S(\Theta_1/T_0) - S(\Theta_2/T_0) - \dots \end{aligned} \right.$$

<sup>1</sup> A. EUCKEN u. A. PARTS: Gött. Nachr. 1932, S. 274.

<sup>2</sup> F. E. MAYER, S. BRUNAUER and M. G. MAYER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1937) S. 37.

<sup>3</sup> E. B. WILSON: J. chem. Physics Bd. 2 (1934) S. 432.

den man mit Hilfe der Funktionstafel für  $S(\Theta/T)$  Tabelle 30 leicht auswerten kann. Die freie Enthalpie steht mit der absoluten Entropie  $S$  und mit der Nullpunktsenergie  $U_0$  in der Beziehung  $(G-U_0)/T = 6,96 - S$ ; die freie Energie  $F$  ist im idealen Gaszustand um  $RT$  kleiner als  $G$ . Die innere Energie

$$(31,3) \quad U - U_0 = T \left( \frac{5}{2} + \frac{U}{T} (\Theta_1/T) + \frac{U}{T} (\Theta_2/T) + \dots \right)$$

läßt sich mit Hilfe der Funktionstafel Tabelle 29 ausrechnen, wobei die PLANCK-schen Funktionen  $\frac{U}{T}(\Theta_n/T)$  ebenso wie die  $S(\Theta_n/T)$  wieder so oft einzusetzen sind, wie es die Freiheitsgradzahlen  $q$  der Tabelle 33 angeben.

Die chemische Konstante gestreckter mehratomiger Moleküle beträgt, von dem bei  $T \leq 298,1^\circ$  meist zu vernachlässigenden Schwingungsanteil abgesehen,

$$(31,4) \quad j' = 1,5 \cdot \log M + \log J + \log (Z_e/s) + 36,815;$$

nach Tabelle 33, die zur Berechnung von  $j'$  notwendige Größen enthält, besteht z. B. bei der Kohlensäure gute Übereinstimmung zwischen  $j'$  und der Dampfdruckkonstante nach den EUCKENSchen Messungen; die Übereinstimmung wurde durch neuere Messungen von GLAUQUE und EGAN (§ 40 und Tabelle 93) noch verbessert.

Für nichtlineare Moleküle, mit Ausnahme doppelpyramidenförmiger Moleküle wie  $C_2H_6$ , ist die absolute Entropie

$$(31,5) \quad \left\{ \begin{array}{l} S = 4,573 [4 \cdot \log T + 1,5 \cdot \log M + 0,5 \cdot \log (J_1 J_2 J_3) + \log (Z_e Z_k n_J/s)] \\ \quad \quad \quad + 265,35 + S(\Theta_1/T) + S(\Theta_2/T) + \dots \end{array} \right.$$

wodurch sich die Entropiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $T_0$  zu

$$(31,6) \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{T_1} - S_{T_0} = 18,292 \cdot \log (T_1/T_0) + S(\Theta_1/T_1) - S(\Theta_1/T_0) + \\ \quad \quad \quad \dots - S(\Theta_2/T_1) + S(\Theta_2/T_0) - \dots \end{array} \right.$$

ergibt. Die freie Enthalpie  $G$  steht mit der Nullpunktsenergie  $U_0$  und der absoluten Entropie  $S$  in der Beziehung  $(G-U_0)/T = 7,95 - S$ . Für die innere Energie  $U-U_0$  gilt dieselbe Gleichung wie bei den gestreckten Molekülen, nur ist auf der rechten Seite der Gleichung der erste Summand  $5/2$  durch  $6/2$  zu ersetzen. Die chemische Konstante wird für nichtgestreckte Moleküle, ausgenommen den Äthantypus, bei Vernachlässigung des Schwingungsanteils,

$$(31,7) \quad j' = 1,5 \cdot \log M + 0,5 \cdot \log (J_1 J_2 J_3) + \log (Z_e/s) + 56,265.$$

Somit gilt

$$(31,8) \quad S = 4,573 (j' + 4 \log T - \log p + 1,753).$$

Auch hier sind wieder die zur Berechnung von  $j'$  notwendigen Zahlenwerte für einige Gase in Tabelle 34 zusammengestellt und mit den Dampfdruckkonstanten verglichen, die CLUSIUS und andere experimentell ermittelt haben.

Für Moleküle vom Äthantypus, bei denen zwei pyramidenförmige Molekülteile gegeneinander frei drehbar sind, hatten wir in Tabelle 33 zur Berechnung von  $C_v$  und  $C_p$  einen oszillatorischen Freiheitsgrad abgesetzt und dafür  $C_{\text{rot}}$  bzw.  $C_{p \text{ const}}$  um  $R/2$  erhöht. Dadurch ändern sich auch die Formeln für die Berechnung von  $S$ ,  $G$ ,  $U$  und  $j'$  folgendermaßen:

$$(31,9) \quad S = 4,573 [4,5 \log T + 1,5 \cdot \log M + \log (J_1 J_2) + \log (Z_e Z_k n_J/s)] + 355,32$$

$$(31,10) \quad + S(\Theta_1/T) + S(\Theta_2/T) + \dots$$

$$(31,11) \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{T_1} - S_{T_0} = 20,578 \cdot \log T + S(\Theta_1/T_1) + S(\Theta_2/T_1) + \dots - S(\Theta_1/T_0) \\ \quad \quad \quad - S(\Theta_2/T_0) - \dots \end{array} \right.$$

$$(31,12) \quad (G - U_0)/T = 8,94 - S$$

$$(31,13) \quad U - U_0 = T \left[ 20,578 + \frac{U}{T} (\Theta_1/T) + \frac{U}{T} (\Theta_2/T) + \dots \right]$$

$$(31,14) \quad U_{T_1} - U_{T_0} = T \left( \frac{U}{T} (\Theta_1/T_1) + \frac{U}{T} (\Theta_2/T_1) + \dots - \frac{U}{T} (\Theta_1/T_0) - \frac{U}{T} (\Theta_2/T_0) - \dots \right)$$

$$(31,15) \quad j' = 1,5 \cdot \log M + \log J_1 J_2 + \log (Z_e n_J/s) + 75,716.$$

$$(31,16) \quad (G - U_0)/T = -4,573 \left[ 4,5 \log T - \frac{3}{2} \log M + \log J_1 J_2 + \log \frac{Z_e Z_k n_J}{s} - 346,38 \right].$$

Auch bei den mehratomigen Molekülen heben sich die Beiträge der Kernspins zu der Zustandssumme  $Z_k$  gewöhnlich heraus; die von uns angegebenen Werte der Entropie, freien Energie und Enthalpie, in denen der Kernspin vernachlässigt ist, werden als „virtuelle“ Entropien usw. bezeichnet und in der Literatur vielfach durch die Zeichen  $S^*$  usw. gekennzeichnet.

Bei manchen Gasen weichen die statistisch berechneten chemischen Konstanten außerhalb der Fehlergrenzen von den experimentell gefundenen Dampfdruckkonstanten ab, wie z. B. im Falle des CO und  $N_2O$ ; die Ursache und die Größe dieser Abweichung ist neuerdings von L. PAULING<sup>1</sup> und K. CLUSIUS<sup>2</sup> befriedigend aufgeklärt worden. Diese Differenz wird dadurch verursacht, daß z. B. die CO-Moleküle in kristallisiertem Kondensat sowohl eine vollkommen regelmäßige Anordnung CO—CO—CO—CO... als auch eine weniger regelmäßige wie CO—CO—OC—CO—OC—CO... annehmen können, und daß die weniger regelmäßige Orientierung bei tiefen Temperaturen nicht mehr in die regelmäßige umklappen kann. Die hierdurch verursachte Unordnung liefert, statistisch angesetzt, eine scheinbare Nullpunksentropie von maximal  $R \cdot \ln 2 = 1,38$  [kcal/kmol · Grad], in Übereinstimmung mit den Experimenten<sup>2</sup>. Auf diese Weise ist es auch anschaulich verständlich, weshalb z. B. das unsymmetrische Molekül N—N—O, nicht aber das symmetrische Molekül O—C—O diese Erniedrigung der Entropie und Dampfdruckkonstanten aufweist.

### β) Strengere Berechnungsarten.

§ 32. Die bisher angeführten einfachen Formeln für die kalorischen Daten mehratomiger Gase setzen unter anderem voraus, daß die intermolekularen Schwingungen der Atome harmonisch sind, eine Annahme, die nach unseren Untersuchungen an den zweiatomigen Molekülen einigermaßen zutrifft. Wenn nun bei mehratomigen Molekülen, wie z. B.  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , einige der Grundfrequenzen nur auf z. B.  $\pm 10\%$  genau bekannt sind, ist es natürlich zwecklos, die Rechnung durch Berücksichtigung der Oberschwingungen, der Wechselwirkung zwischen  $\epsilon_{rot}$  und  $\epsilon_{osz}$  usw. verfeinern zu wollen. Solche strengen Ansätze lassen sich nur bei wenigen besonders gut bekannten Molekülen wie  $CO_2$  und  $H_2O$  anwenden, und wegen dieses geringen praktischen Interesses wollen wir die verfeinerte Theorie nur kurz behandeln.

Betrachten wir wieder das Beispiel der Kohlensäure mit ihren in Abb. 15 angegebenen Schwingungsformen  $\nu(s)$ ,  $\delta$  und  $\nu(a)$ , so ist die Schwingungsenergie nicht genau  $\epsilon_{osz} = h c (\nu(s) (n_1 + 1/2) + \delta (n_2 + 1/2) + \nu(a) (n_3 + 1/2))$ , ( $n_1, n_2, n_3$  = Schwingungsquanten-Laufzahlen 1, 2, 3...), sondern wegen der Anharmonizität der Schwingungen treten wenigstens noch zwei Glieder  $\lambda \epsilon_1$  und  $\lambda^2 \epsilon_2$  auf, die von der PLANCKSchen Funktion vernachlässigt werden; genauer ist also

$$(32,1) \quad \epsilon_{osz} = h c (\nu(s) (n_1 + 1/2) + \delta (n_2 + 1/2) + \nu(a) (n_3 + 1/2)) + \lambda \epsilon_1 + \lambda^2 \epsilon_2.$$

Im allgemeinen werden die Grundfrequenzen  $\nu(s)$ ,  $\delta$  und  $\nu(a)$  inkommensurabel sein, in welchem Falle  $\lambda \epsilon_1$  verschwindet und nur  $\lambda^2 \epsilon_2$  zu berücksichtigen ist.

<sup>1</sup> L. PAULING: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 2680.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS: Nature, Lond. Bd. 130 (1932) S. 775; Götting. Nachr. Bd. 1 (1933) S. 1; Z. Elektrochem. Bd. 39 (1933) S. 598.

Vielfach aber ist, wie es Tabelle 33 z. B. für  $\text{CO}_2$  lehrt,  $\nu(s) \approx 2\delta$ , so daß zwischen der Grundschwingung  $\nu(s)$  ( $\Theta = 1830^\circ$ ) und der ersten Oberschwingung von  $\delta$  ( $\Theta = 960^\circ$ ) Resonanz auftritt; damit entstehen zwei neue Energiezustände, die nahezu symmetrisch zur ursprünglichen Frequenz  $2\delta$  liegen. Ähnliche Resonanzerscheinungen sind offenbar auch unter anderem zwischen  $3\delta$  und  $\nu(s) + \delta$  möglich. Die folgenden Zusammenstellung (Tabelle 35) von DENNISON und ADEL<sup>1</sup> zeigt die experimentelle Gültigkeit dieser Theorie der „FERMISCHEN Entartung“<sup>2</sup>; die ersten drei Spalten enthalten die Schwingungsquantenzahlen  $n_1, n_2, n_3$ , die vierte Spalte die beobachteten und die letzte die berechneten Wellenzahlen in  $[\text{cm}^{-1}]$ .

Für eine ähnliche bei  $\text{CCl}_4$  von TRUMPY<sup>3</sup> beobachtete Aufspaltung haben SCHAEFER und LANGSETH<sup>4</sup> eine abweichende Erklärung gegeben; praktisch spielt die Fermi-Aufspaltung keine große Rolle, denn durch die Ausführung der Zustandssumme erhält man für  $\text{CO}_2$  bei  $298,1^\circ \text{ abs}$  und  $p = 1$  (Atm.) einen Schwingungsanteil der Entropie von  $S_{\text{osz}} = 0,726^5$ , während die einfache PLANCKSche Formel ohne Berücksichtigung der Fermi-Entartung den nur um  $3^{1/2}\%$  verschiedenen Wert  $S_{\text{osz}} = 0,700$   $[\text{kcal}/\text{kmol} \cdot \text{Grad}]$  liefert<sup>5</sup>.

Die Berechnung der rotatorischen Zustandssumme mehratomiger Moleküle bietet größere Schwierigkeiten und ist wegen des Rotationswärmeanstieges bei extrem tiefen Temperaturen ohne praktisches Interesse; der physikalisch interessierte Leser sei auf den Bericht von ZEISE<sup>5</sup> verwiesen, der die Näherungslösungen für den Fall linearer Moleküle als starrer Rotatoren, der nichtlinearen Moleküle mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten (Tetraedermoleküle wie  $\text{CH}_4, \text{CCl}_4 \dots$ ) und Molekülen in der Form einfacher ( $\text{NH}_3, \text{NCl}_3, \text{HC} \cdot \text{Cl}_3 \dots$ ), doppelter ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ) Moleküle als symmetrischen Kreiseln und den allgemeinsten Fall von Molekülen als unsymmetrischen Molekülen behandelt.

## B. Ergebnisse der Zustandssummenberechnung.

### 1. Wasserstoff, Deuterium, Isowasserstoff.

§ 33. Berechnungen der kalorischen Daten des Wasserstoffs im idealen Gaszustand sind mit Hilfe der Zustandssumme vielfach ausgeführt worden; wegen des extrem kleinen Trägheitsmomentes des  $\text{H}_2$ -Moleküles fällt der Anstieg der Rotationswärme mit der Temperatur von  $C_{\text{rot}} = 0$  auf den Grenzwert  $C_{\text{rot}} = R$  in den Bereich nur mäßig tiefen und daher dem Experiment zugänglichen Temperaturen. Die Theorie vermag den Verlauf der Rotationswärme erst richtig wiederzugeben, seit DENNISON<sup>6</sup> das Auftreten zweier Molekülmodifikationen berücksichtigt hat, von denen die Paramoleküle  $p\text{-H}_2$ ) nur gerade Rotationsquantenzahlen ( $m = 0, 2, 4 \dots$ ), die Orthomoleküle ( $o\text{-H}_2$ ) nur ungerade Laufzahlen ( $m = 1, 3, 5 \dots$ ) aufweisen (vgl. § 28 und Abb. 14). Der entsprechende

Tabelle 35. Schwingungsspektrum der  $\text{CO}_2$  nach DENNISON und ADEL.

$\nu(s)$	$\delta$	$\nu(a)$	$\nu_{\text{beob}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
0	1	0	667,5	667,9
0	2	0	1285,8	1286,3
1	0	0	1388,4	1387,9
0	2	0	1336,2	1335,8
0	3	0	1933,5	1933,2
1	1	0	2077,1	2077,4

<sup>1</sup> D. M. DENNISON and A. ADEL: Physic. Rev. Bd. 43 (1933) S. 716.

<sup>2</sup> E. FERMI: Z. Physik Bd. 71 (1931) S. 250.

<sup>3</sup> B. TRUMPY: Z. Physik Bd. 66 (1930) S. 790.

<sup>4</sup> R. M. BADGER and S. C. WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

<sup>5</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 30 (1933) S. 770.

<sup>6</sup> D. M. DENNISON: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 115 (1927) S. 483.

Ansatz mit konstantem Trägheitsmoment, der von BEUTLER<sup>1</sup> zur Berechnung der Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  benutzt wurde, ist inzwischen von GIAUQUE<sup>2</sup> durch Berücksichtigung des beim  $\text{H}_2$  besonders großen Streckungseffektes (Tabelle 39) unter Zugrundelegung der spektroskopischen Untersuchungen von HYMAN und JEPPESEN<sup>3</sup> sowie BIRGE und JEPPESEN<sup>4</sup> verfeinert worden. Auf diese Weise erhielt GIAUQUE die Tabelle 36 für die spezifische Wärme und innere Energie des  $\text{H}_2$ . Die Zahlen der 2. Spalte bedeuten die Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  [kcal/kmol · Grad] der  $p$ -Moleküle, die der 3. Spalte die molare Rotationswärme der  $o$ -Moleküle, die 4. Spalte enthält die additiv für die normale Mischung  $\text{H}_{2\text{norm}} = 1/4 p\text{-H}_2 + 3/4 o\text{-H}_2$  gültige Rotationswärme, während die 5. Spalte die um  $C_{\text{tr}} + R = 5R/2 = 4,970$  vermehrte gesamte spezifische Wärme  $C_{p_0}$  verzeichnet; die Schwingungswärme macht sich erst oberhalb von Zimmertemperatur bemerkbar. Die 6. Spalte gibt die innere Energie  $U$  abzüglich der Translationsenergie  $3RT/2 = 2,9804 \cdot T$  [kcal/kmol · Grad] an, bzw. die Enthalpie  $H$  abzüglich  $5RT/2 = 4,964 \cdot T$ . Die Nullpunktenergie von 252,88 [kcal/kmol] kommt dadurch zustande, daß die  $o$ -Moleküle wegen  $m = 1, 3, 5 \dots$  nicht auf den energetisch tiefsten Zustand  $m = 0$  springen können, sondern mit  $m = 1$  ein volles Quant Rotationsenergie behalten. Eine Entropietabelle gibt GIAUQUE nicht, doch kann man die Entropie wegen  $G = U - TS$  aus Tabelle 36 für  $U$  und der folgenden Tabelle 38 für die freie Energie bzw. die reduzierte freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  ermitteln. Um dabei die virtuelle Entropie zu erhalten, muß von  $-(G - U_0)/T$  der von GIAUQUE eingerechnete Kernspinanteil durch Addition von  $R \cdot \ln 4 = 2,755$  abgezogen werden, wodurch sich beispielsweise eine virtuelle freie Enthalpie im Standardzustand von  $G_{298,1}^* = 24,436 \cdot 298,1$  statt  $27,191 \cdot 298,1$  [kcal/kmol] nach Tabelle 38 ergibt.

Tabelle 36. (Nach GIAUQUE.) Molare Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  des  $p\text{-H}_2$ , des  $o\text{-H}_2$ , der Mischung  $1/4 \text{ Mol } p\text{-H}_2 + 3/4 \text{ Mol } o\text{-H}_2$ , gesamte spezifische Wärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] dieser Mischung und Rotationsenergie  $U - 3RT/2$  der Mischung.

$T^\circ$	$C_{\text{rot}}$ $p\text{-H}_2$	$C_{\text{rot}}$ $o\text{-H}_2$	$C_{\text{rot}}$ $1/4 p + 3/4 o$	$C_{p_0}$ $1/4 p + 3/4 o$	$U - 3RT/2$ $1/4 p + 3/4 o$
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	252,88
15	0,0000	0,0000	0,0000	4,970	252,88
20	0,0000	0,0000	0,0000	4,970	252,88
25	0,0000	0,0000	0,0000	4,970	252,88
30	0,0001	0,0000	0,0000	4,970	252,88
40	0,0049	0,0000	0,0012	4,971	252,89
50	0,0399	0,0000	0,0100	4,980	252,94
75	0,5177	0,0079	0,1353	5,105	254,36
100	1,5041	0,0731	0,4309	5,401	262,17
125	2,3981	0,3131	0,8343	5,804	276,39
150	2,8451	0,5271	1,1066	6,077	300,20
175	2,9046	0,8464	1,3610	6,331	331,17
200	2,7674	1,1512	1,5553	6,525	367,75
225	2,5777	1,3023	1,6211	6,591	408,53
250	2,4056	1,6049	1,8051	6,775	452,41
273,1	2,2819	1,7378	1,8738	6,844	494,91
298,1	2,1862	1,8377	1,9248	6,895	542,47

Die Standardentropie des  $\text{H}_2$  berechnet GIAUQUE nach der für zweiatomige Moleküle gültigen Formel (22,3 und 28,3) zu  $S_{298,1} = 33,98$  [kcal/kmol · Grad]; auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes berechnet derselbe Forscher aus der

<sup>1</sup> H. BEUTLER: Z. Physik Bd. 50 (1928) S. 581.

<sup>2</sup> W. F. GIAUQUE: J. amer. chem. Soc. Bd. 52 (1930) S. 4816.

<sup>3</sup> H. H. HYMAN and C. R. JEPPESEN: Nature, Lond. Bd. 125 (1930) S. 462.

<sup>4</sup> R. T. BIRGE and C. R. JEPPESEN: Nature, Lond. Bd. 125 (1930) 463.



spezifischen Wärme und den Umwandlungswärmen des kondensierten  $H_2$  nach den Messungen von SIMON und LANGE<sup>1</sup> die Standardentropie folgendermaßen (Tabelle 37):

Tabelle 37. Kalorimetrische Bestimmung der Standardentropie des  $H_2$ .  
(Nach GIAUQUE.)

0° bis 13,95° abs. extrapoliert mit $\Theta = 91^\circ$ . . . . .	0,52
Schmelzentropie 28,0 kcal/13,95° . . . . .	2,01
Verdampfungsentropie am Schmelzpunkt 21,78 kcal/13,95° . . . . .	15,61
Berthelot-Korrektion auf idealen Gaszustand . . . . .	0,13
Kompressionsentropie von 5,38 auf 76,0 cm Hg . . . . .	-5,26
Entropie $\int C_p d \ln T$ von 13,95°—298,1°, statistisch berechnet . . . . .	16,73
$S_{289,1}$ bei $p = 1$ [Atm.] im idealen Gaszustand . . . . .	29,64

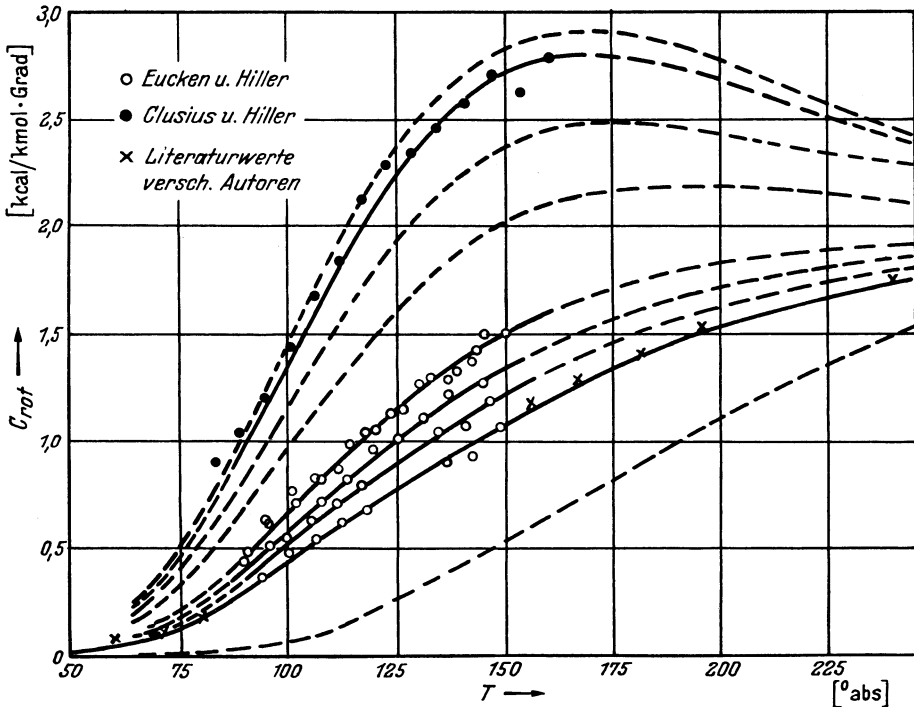


Abb. 16. Rotationsanteil  $C_{rot}$  [kcal/kmol · Grad] von Wasserstoff verschiedenen  $p$ - $H_2$ -Gehaltes nach Berechnungen von EUCKEN (ausgezogene Kurven) und Messungen von EUCKEN und HILLER (O), CLUSIUS und HILLER (●) und verschiedenen anderen Autoren (×), letztere an normalem Wasserstoff (25%  $p$ - $H_2$  + 75%  $o$ - $H_2$ ). Oberste gestrichelte Kurve: reiner  $p$ - $H_2$ , unterste: reiner  $o$ - $H_2$ .

Der erste Posten entsteht durch graphische Integration des experimentell gewonnenen  $C_p/T, T$ -Diagramms, wobei die Kurve unterhalb der tiefsten Meßtemperatur bis zu 0° abs mit einer DEBYESchen Funktion  $D(\Theta/T)$  mit angepaßtem  $\Theta$ -Wert extrapoliert wird (die Debye-Funktion gilt für Festkörper ähnlich wie die PLANCKSche für Gase); die Schmelz- und Verdampfungsentropien sind die kalorimetrisch bestimmten latenten Wärmen dividiert durch die jeweilige Temperatur. Die Kompressionsentropie beträgt  $-R \cdot \ln(p_1/p_2)$  und die Korrektur auf den idealen Gaszustand ist in § 8 abgeleitet worden. Vom Siedepunkt bis zur Standardtemperatur wird der statistisch berechnete Wert des

<sup>1</sup> F. SIMON u. F. LANGE: Z. Physik Bd. 15 (1923) S. 312.

Gases eingesetzt, der nur beim  $H_2$  mit seinem sehr tiefen Siedepunkt einen so großen Anteil der Gesamtentropie ausmacht. Diese kalorimetrische Entropie  $S_{298,1} = 29,74$  ist von der statistisch errechneten  $S_{298,1} = 33,98$  um 4,24 verschieden; diese Differenz ist innerhalb der Fehlergrenzen der Entropie  $R \cdot \ln 4 + \frac{3}{4}R \cdot \ln 3$  gleich, die durch die Mischung des  $H_2$  aus den  $o$ - und  $p$ -Molekülen mit verschiedenen Energiezuständen verursacht wird. Eine weitere Bestätigung erfahren die Berechnungen der spezifischen Wärme des  $H_2$  unterhalb von Zimmertemperatur durch die kalorimetrischen Untersuchungen von HEUSE und SCHEEL<sup>1</sup>, CORNISH und EASTMAN<sup>2</sup> und EUCKEN und HILLER<sup>3</sup> am gasförmigen Wasserstoff, die in Abb. 16 mit den theoretischen Kurven zusammen wiedergegeben sind. EUCKEN und HILLER machten davon Gebrauch, daß die Konzentration  $o$ - $H_2$  zu  $p$ - $H_2 = 3:1$  nur bei höheren Temperaturen ein Gleichgewichtsverhältnis darstellt und daß man bei tiefen Temperaturen die dem Gleichgewicht entsprechende, aber gewöhnlich „eingefrorene“ Umwandlung des  $o$ - $H_2$  in  $p$ - $H_2$  durch hohen Druck beschleunigen kann. Damit konnte auch die  $C_p$ -Kurve des reinen  $p$ - $H_2$  aufgenommen und durch Differenzbildung gegen den normalen ( $\frac{3}{4}o + \frac{1}{4}p$ )- $H_2$  die des reinen  $o$ - $H_2$  ermittelt werden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten der HILLERSchen Kurve würde noch besser sein, wenn er statt mit konstantem Trägheitsmoment zu rechnen, wie GIAUQUE den Streckungseffekt berücksichtigt hätte.

Tabelle 38. (Nach GIAUQUE.) Freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol · Grad] des  $H_2$ , einschließlich Kernspinanteil  $-R \cdot \ln 4$ . Werte oberhalb von 2000° berichtigt nach DAVIS u. JOHNSTON.

$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$
298,1	27,191	1250	37,069	3200	43,992
300	27,235	1300	37,344	3300	44,234
350	28,285	1400	37,868	3400	44,467
400	29,193	1500	38,360	3500	44,696
450	29,999	1600	38,825	3600	44,919
500	30,720	1700	39,264	3700	45,136
550	31,374	1800	39,678	3800	45,349
600	31,973	1900	40,069	3900	45,557
650	32,524	2000	40,440	4000	45,761
700	33,035	2100	40,800	4100	45,959
750	33,512	2200	41,144	4200	46,154
800	33,959	2300	41,475	4300	46,345
850	34,379	2400	41,793	4400	46,532
900	34,775	2500	42,100	4500	46,716
950	35,150	2600	42,396	4600	46,897
1000	35,507	2700	42,684	4700	47,073
1050	35,847	2800	42,962	4800	47,246
1100	36,172	2900	43,232	4900	47,417
1150	36,483	3000	43,493	5000	47,584
1200	36,782	3100	43,746		

Die GIAUQUESchen Berechnungen für  $T = 298,1^\circ$  wurden für höhere Temperaturen bis zu  $5000^\circ$  abs von DAVIS und JOHNSTON<sup>4</sup> fortgesetzt; unter Verwendung neuer spektroskopischer Daten von JEPPESEN<sup>5</sup> wurde dabei auch die  $-(G - U_0)/T$ -Tabelle von GIAUQUE (Tabelle 38) oberhalb von  $2000^\circ$  berichtigt. Tabelle 39a gibt diese Zahlenwerte für  $C_p$ , die absolute virtuelle Entropie

<sup>1</sup> W. HEUSE et K. SCHEEL: Ann. Physique Bd. 40 (1913) S. 473.

<sup>2</sup> R. E. CORNISH and E. D. EASTMAN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 50 (1928) S. 627.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. K. HILLER: Z. physik. Chem. (B) Bd. 4 (1929) S. 142.

<sup>4</sup> C. O. DAVIS and H. L. JOHNSTON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 1045.

<sup>5</sup> M. A. JEPPESEN: Physic. Rev. Bd. 44 (1933) S. 165.

und die innere Energie abzüglich Translationsenergie  $U - 3RT/2$  wieder; eine hiermit auf 0,04 [kcal/kmol · Grad] übereinstimmende  $S$ -Berechnung haben GORDON und BARNES<sup>1</sup> durchgeführt. Die Zusammenstellung Tabelle 39b zeigt, wie sehr beim  $H_2$  die  $C_{p_0}$ -Kurve nach PLANCK mit  $\Theta_{osz} = 5690,0^\circ$  durch den Streckungseffekt überschritten wird.

Abb. 17 gibt die berechnete  $p_0$ ,  $CT$ -Kurve mit den Meßergebnissen nach dem Lummer-Pringsheim-Verfahren von EUCKEN u. MÜCKE<sup>2</sup>, und dem Explosionsverfahren von PIER<sup>3</sup> nach BJERRUM<sup>4</sup> und WOHL und MAGAT<sup>5</sup> wieder. In Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen (geringe Dichte des  $H_2$ ), wie sie

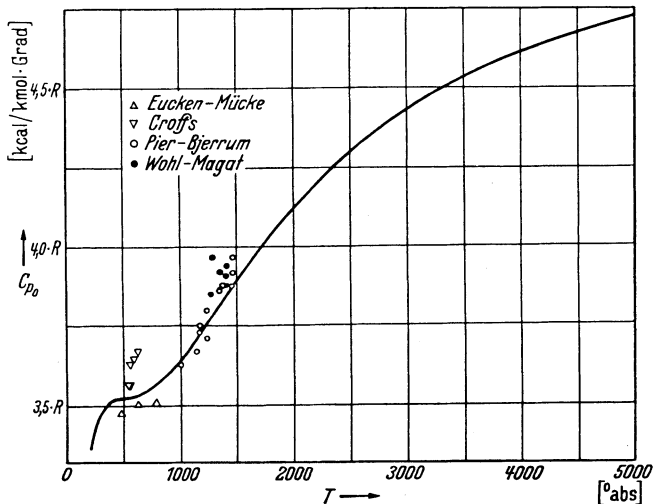


Abb. 17. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des  $H_2$  im idealen Gaszustand in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur nach EUCKEN. Ausgezogene Kurve: statistisch berechnete Werte; eingetragene Punkte nach Messungen verschiedener Autoren.

Tabelle 39a. Molwärme  $C_{p_0}$ , absolute virtuelle Entropie und innere Energie abzüglich Translationsenergie des normalen  $H_2$ . (Nach DAVIS und JOHNSTON.)

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{id}$	$U - 3RT/2$
250	6,772	30,124	452,30
300	6,896	31,269	546,13
350	6,950	32,237	644,12
400	6,974	33,267	743,95
500	6,992	34,826	945,67
600	7,008	36,101	1148,0
700	7,035	37,184	1354,2
800	7,079	38,115	1563,4
900	7,141	38,964	1777,4
1000	7,220	39,721	1998,7
1200	7,408	41,053	2467,5
1500	7,718	42,739	3245,5
1750	7,963	43,948	3964,6
2000	8,181	45,026	4742,1
2500	8,531	46,891	6440,2
3000	8,796	48,471	8293,7
3500	8,997	49,841	10224
4000	9,155	51,054	12314
4500	9,286	52,140	14443
5000	9,392	53,125	16630

Tabelle 39b. Beitrag des Streckungseffektes und der Anharmonizität der Schwingungen zur Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des normalen  $H_2$ . (Nach DAVIS und JOHNSTON.)

$T^\circ$	Streckungseffekt	Anharmonizität
1000	0,072	0,010
2000	0,135	0,097
3000	0,174	0,223
4000	0,181	0,362
5000	0,152	0,519

sich in der starken Streuung der Meßpunkte äußert, ist hier die spektroskopische Kurve von besonderem Wert.

Die für den praktischen Gebrauch auf runde  $^\circ C$ -Temperaturen errechnete Tabelle 96 wurde durch graphische Interpolation der Zahlenwerte von GIAUQUE, JOHNSTON und DAVIS gewonnen. Die Entropiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ C$  ergab sich durch Verminderung der absoluten virtuellen

<sup>1</sup> A. R. GORDON and C. BARNES: J. physic. Chem. Bd. 36 (1932) S. 1143.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 18 (1932) S. 179.

<sup>3</sup> M. PIER: Z. Elektrochem. Bd. 16 (1910) S. 87.

<sup>4</sup> N. BJERRUM: Z. Elektrochem. Bd. 18 (1912) S. 101.

<sup>5</sup> K. WOHL u. M. MAGAT: Z. physik. Chem. (B) Bd. 19 (1932) S. 117.

Entropie um  $S_{273} = 34,21_5$  [kcal/kmol · Grad]. Die Umrechnung auf den realen Gaszustand kann beim  $H_2$  als unerheblich meist unterbleiben; sie ergibt sich aus Tabelle 94 nach der

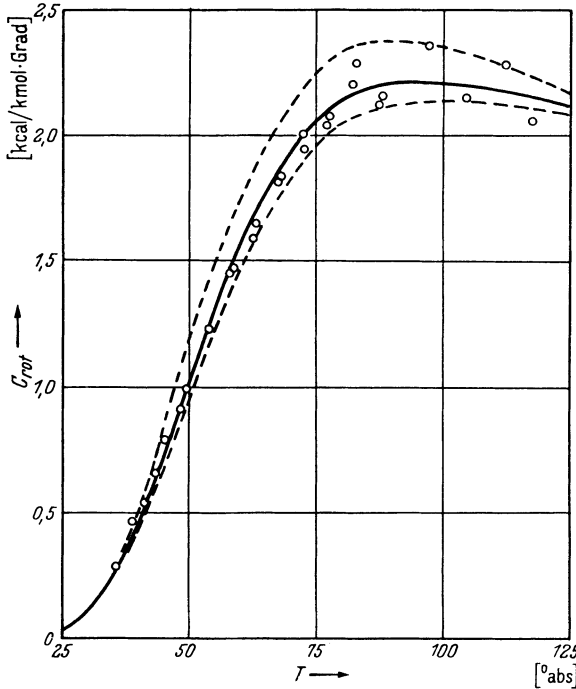


Abb. 18. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des Diwasserstoffs ( $D_2$ ) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, nach Messungen von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ. Ausgezogen: statistisch berechnete Kurve.

BERTHELOTschen Zustandsgleichung, genauer nach der BEATTIE - BRIDGEMANSchen Gleichung (s. § 20).

Eine weitere Möglichkeit, die Theorie der Rotationswärme in einem experimentell zugänglichen Temperaturbereich zu prüfen, bietet sich seit der Entdeckung des schweren Wasserstoffatoms der Masse 2; der „Diwasserstoff“ oder „Deuterium“  $D_2$  sollte als gleichkerniges Molekül zwei Modifikationen zeigen, von denen die *p*-Moleküle der Rotationsquantenzahlen 1, 3, 5 ... oberhalb Zimmertemperatur doppelt so häufig sein sollten wie die *o*-Moleküle der Laufzahlen 0, 2, 4, 6 ...; dagegen soll der „Isowasserstoff“ oder „Deuteriumhydrid“, das Mischmolekül HD, als unsymmetrisches Molekül einheitlich sein. Eine einfache Darstellung

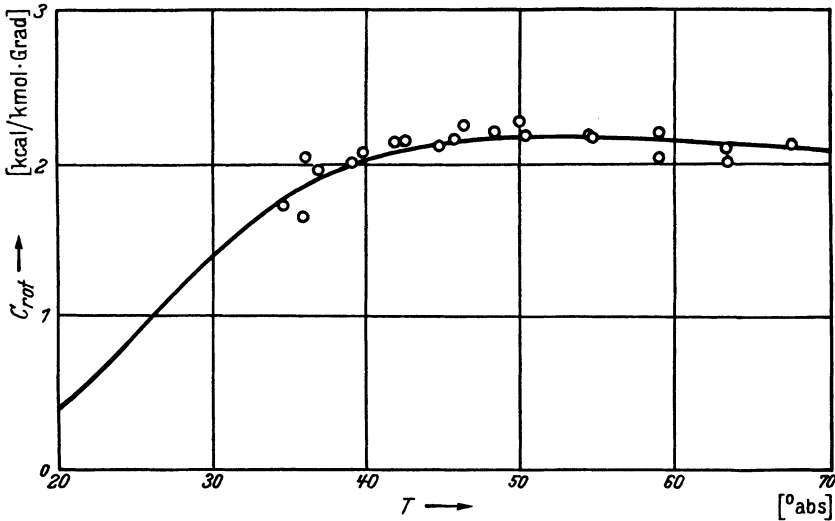


Abb. 19. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des Isowasserstoffs (HD) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ , nach Messungen von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ. Ausgezogen: statistisch berechnete Kurve.

der Berechnung der spezifischen Wärme der fünf Wasserstoffarten *o*- $H_2$ , *p*- $H_2$ , HD, *o*- $D_2$  und *p*- $D_2$  und der Verbindungen des noch nicht in größeren Mengen

erzeugten Wasserstoffs  $T$  des Atomgewichts 3 findet sich bei CLUSIUS und BARTHOLOMÉ<sup>1</sup>. Wir beschränken uns hier auf die Wiedergabe der kalorischen Daten nach JOHNSTON und LONG<sup>2</sup>, die ohne die vereinfachte Annahme eines konstanten Trägheitsmomentes durchgeführt sind. Tabelle 40 gibt die Ergebnisse für die Molwärme unterhalb von Zimmertemperatur wieder; die 2. Spalte führt die Werte für  $o\text{-D}_2$ , die 3. die für  $p\text{-D}_2$  an, während die 4. Spalte nach der Mischungsregel berechnete Werte für  $C_{p_0}$  des normalen Gemisches ( $n\text{-D}_2$ ) =  $\frac{1}{3} o\text{-D}_2 + \frac{2}{3} p\text{-D}_2$  enthält und die letzte Spalte die Molwärme des Mischmoleküls in [kcal/kmol · Grad] angibt. Die folgende Tabelle 41 enthält die Werte derselben Autoren für die Molwärme  $C_{p_0}$ , die innere Energie  $U$  abzüglich der Nullpunktsenergie  $U_0$  und der Translationsenergie  $3RT/2$  =  $2,9804 \cdot T$  und die virtuelle absolute Entropie bei  $p=1$  (Atm.), sowohl für  $\text{D}_2$  wie HD. Der Verlauf des statistisch berechneten  $C_p$ ,

Tabelle 40. Molwärme  $C_{p_0}$  des Deuteriums. 1. für  $o\text{-D}_2$ , 2. für  $p\text{-D}_2$ , 3. für die normale Mischung  $\frac{2}{3} p\text{-D}_2 + \frac{1}{3} o\text{-D}_2$ , 4. für das Mischmolekül HD.

(Nach JOHNSTON und LONG.)

$T^\circ$	$o\text{-D}_2$	$p\text{-D}_2$	$n\text{-D}_2$	HD
0	0,000	0,000	0,000	0,000
10	4,970	4,970	4,970	4,970
15	4,970	4,970	4,970	5,053
20	4,972	4,970	4,970	5,371
25	5,004	4,970	4,992	5,872
30	5,107	4,970	5,061	6,376
40	5,626	4,980	5,410	6,996
50	6,425	5,034	5,961	7,149
60	7,176	5,159	6,503	7,124
70	7,663	5,353	6,893	7,076
80	7,864	5,592	7,107	7,036
90	7,859	5,844	7,187	7,012
100	7,745	6,086	7,192	6,998
120	7,447	6,472	7,122	6,984
140	7,219	6,715	7,051	6,979
160	7,090	6,848	7,010	6,976
190	7,007	6,934	6,983	6,974
220	6,982	6,961	6,975	6,975
260	6,976	6,972	6,975	6,976
300	6,977	6,977	6,977	6,978

Tabelle 41. Molwärme  $C_{p_0}$ , innere Energie abzüglich Nullpunkts- und Translationsenergie  $U - U_0 - 3RT/2$ , absolute Entropie (einschließlich Kernspinanteil)  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  des  $\text{D}_2$  und HD.

(Nach JOHNSTON und LONG.)

$T^\circ$	$\text{D}_2$				HD			
	$C_{p_0}$	$U - U_0 - \frac{3}{2} RT$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$C_{p_0}$	$U - U_0 - \frac{3}{2} RT$	$-(G - U_0)/T$	$S_{p=1}^{\text{id}}$
20	4,970	56,74	—	15,366	—	1,27	14,479	—
25	4,992	56,80	—	16,529	—	4,50	15,613	—
50	5,691	66,62	—	20,397	—	49,31	19,439	—
100	7,192	161,43	—	24,739	—	154,15	23,788	—
150	7,030	268,36	—	27,447	—	232,99	26,602	—
200	—	369,79	—	29,400	—	355,39	28,391	—
250	—	470,21	—	30,926	—	455,77	29,901	—
298,1	6,977	—	39,001	32,133	6,978	—	31,099	37,954
300	—	570,62	—	32,176	—	556,27	31,137	—
400	6,985	771,86	41,054	34,157	6,985	757,70	33,110	39,972
500	7,019	975,5	42,616	35,698	6,998	960,0	34,645	41,532
600	7,081	1183,5	43,901	36,961	7,025	1164,3	35,902	42,810
700	—	1399,3	44,999	38,033	7,072	1372,2	36,968	43,896
800	7,294	1625,8	45,965	38,965	7,143	1585,5	37,895	44,844
900	—	1965,1	—	39,792	—	1807,8	38,715	—
1000	7,567	2118,1	47,621	40,536	7,335	2039,3	39,415	46,458
1250	—	2810	49,346	42,131	7,619	2666	41,025	48,124
1500	8,183	3581	50,813	43,459	7,901	3362	42,329	49,537
2000	8,600	5299	53,227	45,610	8,357	4950	44,435	51,877
2500	8,879	—	55,177	47,335	8,687	6734	46,119	53,780
3000	9,083	—	56,814	48,782	8,936	8658	47,533	55,386

<sup>1</sup> K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ: Götting. Nachr. Bd. 1 (1934) S. 1.

<sup>2</sup> H. L. JOHNSTON and E. A. LONG: J. chem. Physics Bd. 2 (1934) S. 389.

$T$ -Verlaufes wird durch die Messungen von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ<sup>1,2</sup> voll bestätigt (Abb. 18 und 19). Dieselben Forscher<sup>3</sup> haben auch die spezifischen und latenten Wärmen des kondensierten  $D_2$  gemessen und auf Grund ihrer kalorimetrischen Ergebnisse die folgende Berechnung<sup>4</sup> der Standardentropie des  $D_2$  vorgenommen:

Tabelle 42. Kalorimetrische Berechnung der Standardentropie  $S_{298,1}$  des schweren Wasserstoffes  $D_2$ . Nach CLUSIUS. [kcal/kmol · Grad].

$0^\circ$ bis $12^\circ$ , extrapoliert mit $D(89/T)$ . . . . .	0,362
$12^\circ$ bis $18,6_5^\circ$ , graphisch . . . . .	0,750
Schmelzentropie $47,0$ kcal/ $18,6_5^\circ$ . . . . .	2,521
$18,6_5^\circ$ bis $19,6_5^\circ$ , graphisch . . . . .	0,261
Verdampfungsentropie $302,3$ kcal/ $19,6_5^\circ$ ( $p = 194,5$ mm Hg) . . . . .	15,384
Korrektion auf idealen Gaszustand . . . . .	0,112
Kompressionsentropie zwischen $194,5$ und $760$ mm Hg . . . . .	-2,707
Entropie des Gases zwischen $19,6_5^\circ$ und $298,1^\circ$ (statistisch) . . . . .	17,232
$S_{298,1}$ bei $p = 1$ [Atm.] im idealen Gaszustand . . . . .	33,915

Zwischen dem statistischen und dem kalorimetrischen Wert für die Standardentropie besteht somit eine Differenz von  $38,984 - 33,915 = 5,069$  [kcal/kmol · Grad], (CLUSIUS und BARTHOLOMÉ nehmen diesen von JOHNSTON und LONG etwas abweichenden statistischen Wert an, vgl. dazu ihre Fußnote 4, S. 259 a. a. O.), die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegt, aber befriedigend durch die anschaulich abgeleitete Mischungsentropie  $R \cdot \ln 9 + \frac{1}{3} \ln 3 = 5,09$  erklärt wird, deren erster Summand  $R \cdot \ln 9 = 4,366$  den Kernspinanteil der Entropie darstellt. Um diesen Betrag sind also die Werte von JOHNSTON und LONG in Tabelle 41 zu erniedrigen, um die virtuelle Entropie des  $D_2$  zu erhalten, und entsprechend um  $R \cdot \ln 6 = 2,183$  im Falle des HD.

Wenn auch der schwere Wasserstoff einstweilen keine technische Bedeutung besitzt und daher keine Tabelle für den praktischen Gebrauch ausgearbeitet wurde, läßt er uns doch in einem für die statistische Berechnung besonders schwierigen und experimentell besonders genau prüfbaren Fall die Zuverlässigkeit der Berechnung der kalorischen Daten der Gase aus spektroskopischen Daten erkennen.

Bei höheren Temperaturen kann die spezifische Wärme usw. durch den Energiebedarf der Dissoziation des molekularen in atomaren Wasserstoff beträchtlich erhöht werden; darüber findet man nähere Angaben in Tabelle 87 und Abb. 39.

## 2. Hydroxyl.

§ 34. Die Möglichkeit, kalorische Daten spektroskopisch zu berechnen, ist im Falle des Hydroxyls besonders wichtig, da es sich durch seine Unbeständigkeit direkten kalorischen Messungen entzieht, andererseits aber eine größere technische Bedeutung besitzt; es bildet sich beispielsweise beim thermischen Zerfall des Wasserdampfes  $H_2O = \frac{1}{2} H_2 + OH$ . Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration und des Energiebedarfes dieser Reaktion benötigt man die folgenden Zahlenwerte der Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad], des Energieinhaltes, der virtuellen Entropie und der reduzierten freien Enthalpie, die in Tabelle 43 nach Berechnungen von JOHNSTON und DAWSON<sup>5</sup> wiedergegeben sind. Infolge der den verwickelten Vielfachheit der elektronischen Energiestufen (vgl. § 28) treten

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 1 S. 79.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ: Götting. Nachr. Bd. 1 (1934) S. 15.

<sup>3</sup> K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ: Götting. Nachr. Bd. 1 (1934) S. 29, 49.

<sup>4</sup> K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ: Z. physik. Chem. (B) Bd. 30 (1935) S. 258.

<sup>5</sup> H. L. JOHNSTON and D. H. DAWSON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 2744.

zwei Maxima in der  $C_p$ ,  $T$ -Kurve auf, von denen eines bei  $0,06^\circ$ , das andere bei  $100^\circ$  abs liegt. Eine Möglichkeit, die statistisch errechneten Zahlenwerte thermisch zu prüfen, bieten die Messungen von BONHOEFFER und REICHARDT<sup>1</sup> über die Konzentration des OH im Wasserdampf bei höheren Temperaturen; im übrigen haben sich die Angaben der Quantentheorie über das Auftreten von Umlagerungswärmen beim NO als völlig zuverlässig erwiesen, wo das  $C_p$ -Maximum in einem experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich liegt (vgl. § 39, Abb. 24).

### 3. Stickstoff.

§ 35. Die kalorischen Daten des gasförmigen Stickstoffs zwischen  $50^\circ$  und  $5000^\circ$  abs wurden von JOHNSTON und DAVIS<sup>2</sup> aus der Zustandssumme nach dem

Näherungsverfahren von GIAUQUE und OVERSTREET<sup>3</sup> unter Zugrundelegung der spektroskopischen Untersuchungen an  $N_2$  von BIRGE berechnet: für Temperaturen unterhalb von  $50^\circ$  abs wurde der Anstieg der Rotationswärme durch gliedweise Summierung ermittelt. Wie beim  $H_2$  treten auch beim  $N_2$  als gleichkernigem Molekül zwei Modifikationen auf (vgl. § 33), von denen diejenige mit ungeraden Rotationsquantenzahlen den Grenzwert

$C_{rot} = R$  nach monotonem Anstieg zwischen  $2,5^\circ$  und  $13^\circ$  erreicht, während die Moleküle mit geraden Laufzahlen ein  $C_{rot}$ -Maximum von  $\sim 3R/2$  bei  $5,5^\circ$

Tabelle 43. Molwärme  $C_p$ , virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{id}$  bei  $p = 1$  Atm., innere Energie  $U$  abzüglich Nullpunktsenergie  $U_0$  und Translationsenergie  $3RT/2$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  des neutralen Hydroxyls (OH). (Nach JOHNSTON und DAWSON.)

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{id}$	$U - U_0 - 3RT/2$	$-(G - U_0)/T$
250	7,195	42,644	—	—
298,1	7,139	43,905	624,9	36,842
350	7,098	45,048	—	37,977
400	7,072	45,995	842,3	38,922
500	7,047	47,569	1051,3	40,500
600	7,053	48,856	1259,8	41,789
700	7,087	49,943	1469,2	42,877
800	7,150	50,893	1684,0	43,821
900	7,236	51,740	1906,6	44,654
1000	7,336	52,508	2138,2	45,402
1125	7,476	53,379	2764,8	46,241
1250	7,613	54,174	2764,8	46,995
1375	7,750	54,905	—	47,681
1500	7,881	55,860	3460,2	48,312
1750	8,114	56,818	4218,7	49,441
2000	8,311	57,915	5030	50,432
2500	8,611	59,803	6783	52,123
3000	8,844	61,396	8667	53,540
4000	9,165	63,989	12721	55,842
5000	9,509	66,074	17103	57,687

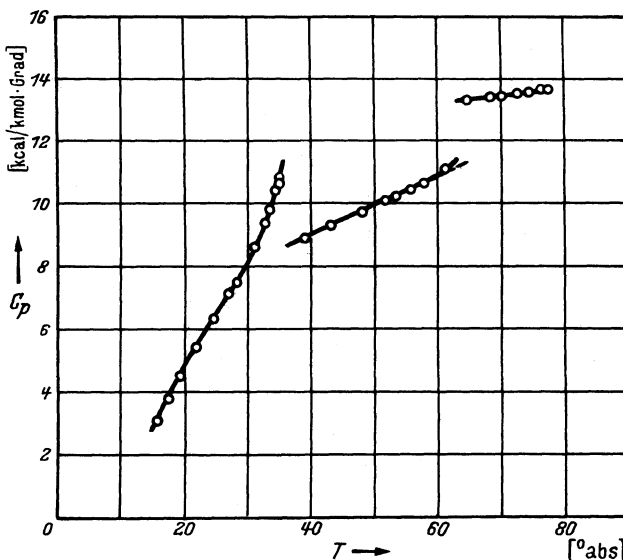


Abb. 20. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des kondensierten Stickstoffs in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur nach kalorimetrischen Messungen von GIAUQUE und CLAYTON. Umwandlungstemperatur  $35,61^\circ$ , Schmelztemperatur  $63,14^\circ$ , Siedetemperatur  $77,32^\circ$  abs.

<sup>1</sup> K. F. BONHOEFFER u. W. REICHARDT: Z. physik. Chem. Bd. 139 (1928) S. 75.

<sup>2</sup> H. L. JOHNSTON and C. O. DAVIS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 271.

<sup>3</sup> W. F. GIAUQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 1731.

durchlaufen, um dann ebenfalls bei 13° in die Gerade  $C_{\text{rot}} = R$  einzumünden. Die Abweichung der Oszillationswärme von der PLANCKSchen Kurve ist zwar merklich, aber unbedeutend: bei 5000° abs wird der Grenzwert  $C_{\text{osz}} = R$  durch die Anharmonizität der Schwingungen um 0,17, durch den Streckungseffekt um nur 0,043 [kcal/kmol · Grad] überschritten.

In Tabelle 44a sind die Ergebnisse von JOHNSTON und DAVIS für  $C_{p_0}$ ,  $U - U_0$  und  $S_{p=1}^{\text{id}}$  wiedergegeben, in Tabelle 44b die für  $-(G - U_0)/T$  von GIAUQUE und CLAYTON<sup>1</sup>; die virtuelle Standardentropie<sup>1</sup> beträgt  $S_{298,1} = 45,788$  [kcal/kmol · Grad]; die kalorimetrischen Messungen von GIAUQUE und CLAYTON<sup>1</sup> am kondensierten  $N_2$  (Abb. 20), die mit denen von CLUSIUS<sup>2</sup> befriedigend übereinstimmen, ergeben durch graphische Integration und Berücksichtigung der Umwandlungstemperaturen und -wärmern gemäß Tabelle 45 eine Standardentropie von  $S_{298,1} = 45,9$  [kcal/kmol · Grad] und bestätigen somit den berechneten  $C_{p_0}$ -Verlauf des Gases bei tiefen Temperaturen, der sich wegen des niedrigen Dampfdruckes einer direkten Messung entzieht. Oberhalb von 0° C liegen Messungen nach dem Strömungsverfahren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>3</sup>, von CHOPIN<sup>4</sup> und von HENRY<sup>5</sup>, nach dem LUMMER-PPINGSHEIMschen Expansionsverfahren von EUCKEN, v. LÜDE und MÜCKE<sup>6,7</sup>, dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren von EUCKEN und BERTRAM<sup>8</sup> und nach dem Explosionsverfahren von WOHL und MAGAT<sup>9</sup> vor; sie bilden eine Bestätigung der statistisch berechneten Kurve.

Für den praktischen Gebrauch wurde die Tabelle 97 für runde °C-Temperaturen durch Interpolation abgeleitet; die Entropiedifferenz zwischen 0° und  $t^\circ$  C wird durch Verminderung der absoluten virtuellen Entropie um  $S_{273} = 45,26$  erhalten. Bei sehr hohen Temperaturen kann die spezifische Wärme, Entropie usw. durch den Energiebedarf der Dissoziation  $N_2 = 2 N$  erheblich erhöht werden, wie es in Tabelle 87 und Abb. 40 näher aufgeführt wird.

Tabelle 44a. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , absolute virtuelle Entropie  $S$  für  $p = 1$  [Atm.] und Enthalpie  $U - U_0$  des  $N_2$  nach JOHNSTON und DAVIS.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$U - U_0$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$U - U_0$	$S_{p=1}^{\text{id}}$
50	6,955	—	33,366	900	7,676	2001,3	53,710
100	6,955	196,84	38,186	1000	7,821	2291,0	54,527
150	6,955	—	41,006	1300	8,169	—	56,626
200	6,956	395,77	43,007	1500	8,334	3806,2	57,807
250	—	—	44,559	1750	8,489	4668,9	59,103
300	6,960	594,63	45,828	2000	8,604	5569,6	60,249
350	—	—	46,901	2500	8,761	7426,8	62,184
400	6,991	795,12	47,833	3000	8,863	9349,8	63,792
500	7,071	1001,1	49,401	3500	8,935	11317	65,163
600	7,200	1217,5	50,701	4000	8,990	13316	66,360
700	7,355	1448,4	51,822	4500	9,037	15345	67,425
800	7,516	1695,4	52,815	5000	9,077	17373	68,373

<sup>1</sup> W. F. GIAUQUE and J. O. CLAYTON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 4875.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 3 (1929) S. 41.

<sup>3</sup> L. HOLBORN u. F. HENNING: Ann. Physik Bd. 23 (1907) S. 809; F. HENNING u. E. JUSTI Z. techn. Physik Bd. 11 (1930) S. 191.

<sup>4</sup> M. CHOPIN: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 188 (1929) S. 1660.

<sup>5</sup> P. S. HENRY: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 133 (1932) S. 492.

<sup>6</sup> A. EUCKEN u. K. v. LÜDE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.

<sup>7</sup> A. EUCKEN u. O. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 18 (1932) S. 167.

<sup>8</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>9</sup> K. WOHL u. M. MAGAT: Z. physik. Chem. (B) Bd. 19 (1932) S. 117.



Tabelle 44b. Freie Enthalpie/Temperatur  $-(G-U_0)/T$  [kcal/kmol·Grad] des  $N_2$  nach GIAUQUE und CLAYTON.

$T^\circ$	$-(G-U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G-U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G-U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G-U_0)/T$
298,1	38,834	1000	47,322	2200	53,239	3700	57,417
300	38,876	1050	47,674	2300	53,587	3800	57,637
350	39,949	1100	48,011	2400	53,922	3900	57,852
400	40,877	1150	48,335	2500	54,246	4000	58,062
450	41,697	1200	48,646	2600	54,558	4100	58,267
500	42,431	1250	48,947	2700	54,859	4200	58,468
550	43,096	1300	49,235	2800	55,150	4300	58,664
600	43,705	1400	49,785	2900	55,432	4400	58,855
650	44,265	1500	50,301	3000	55,706	4500	59,044
700	44,786	1600	50,787	3100	55,970	4600	59,228
750	45,272	1700	51,247	3200	56,228	4700	59,409
800	45,729	1800	51,684	3300	56,479	4800	59,586
850	46,158	1900	52,100	3400	56,723	4900	59,760
900	46,566	2000	52,497	3500	56,960	5000	59,929
950	46,953	2100	52,875	3600	57,191		

Tabelle 45. Berechnung der Standardentropie des  $N_2$  aus den kalorimetrischen Messungen von GIAUQUE und CLAYTON.

0 bis $10^\circ$ abs. extrapoliert . . . . .	0,458
$10^\circ$ bis $35,61^\circ$ , graphisch . . . . .	6,034
Umwandlungsentropie $54,71 \text{ cal}/35,61^\circ$ . . . . .	1,536
$35,61^\circ$ bis $63,14^\circ$ graphisch . . . . .	5,589
Schmelzentropie $172,3 \text{ cal}/63,14^\circ$ . . . . .	2,729
$63,14^\circ$ bis $77,32^\circ$ graphisch . . . . .	2,728
Verdampfungsentropie $1332,9 \text{ cal}/77,32^\circ$ . . . . .	17,239
Entropie des siedenden Realgases . . . . .	$36,31 \pm 0,1$
Berthelot-Korrektion . . . . .	0,22
$77,32^\circ$ bis $298,1^\circ$ , statistisch berechnet . . . . .	9,4
Standardentropie $S_{298,1}$ [kcal/kmol·Grad] . . . . .	$45,9 \pm 0,1$

#### 4. Sauerstoff.

§ 36. Die kalorischen Daten des gasförmigen Sauerstoffs sind von JOHNSTON und GIAUQUE<sup>1</sup> durch gliedweise Summierung unter Annahme einer Oszillationsfrequenz  $\nu = 1565,37 \cdot n - 11,37 \cdot n^2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (also  $\Theta_{\text{osz}} = 2241,6^\circ$ ) entsprechend den spektroskopischen Messungen von BIRGE und SPONER<sup>2</sup> berechnet worden; durch Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Rotation und Oszillation, der beim  $O_2$  nicht zu vernachlässigenden elektronischen Energien und des

Tabelle 46. Spezifische Wärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des  $O_2$  im idealen Gaszustand nach JOHNSTON und WALKER; Temperatur in [ $^\circ$  abs.].

$T^\circ$	$C_p$	$T^\circ$	$C_p$	$T^\circ$	$C_p$	$T^\circ$	$C_p$
11	6,967	25	6,950	500	7,434	1500	8,742
12	6,969	50	6,962	600	7,675	1750	8,888
13	6,965	75	6,962	700	7,890	2000	9,028
14	6,962	90,13	6,962	800	8,069	2500	9,309
15	6,959	200	6,961	900	8,216	3000	9,522
16	6,956	298,1	7,018	1000	8,341	4000	9,883
20	6,950	400	7,197	1250	8,573	5000	10,108

<sup>1</sup> H. L. JOHNSTON and M. K. WALKER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 172; Bd. 57 (1935) S. 682.

<sup>2</sup> R. T. BIRGE and H. SPONER: Physic. Rev. Bd. 28 (1926) S. 259.

Streckungseffektes (§ 30) entsteht eine  $C_{p_0}$ ,  $T$ -Kurve, die besonders bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen merklich von den Zahlenwerten nach der

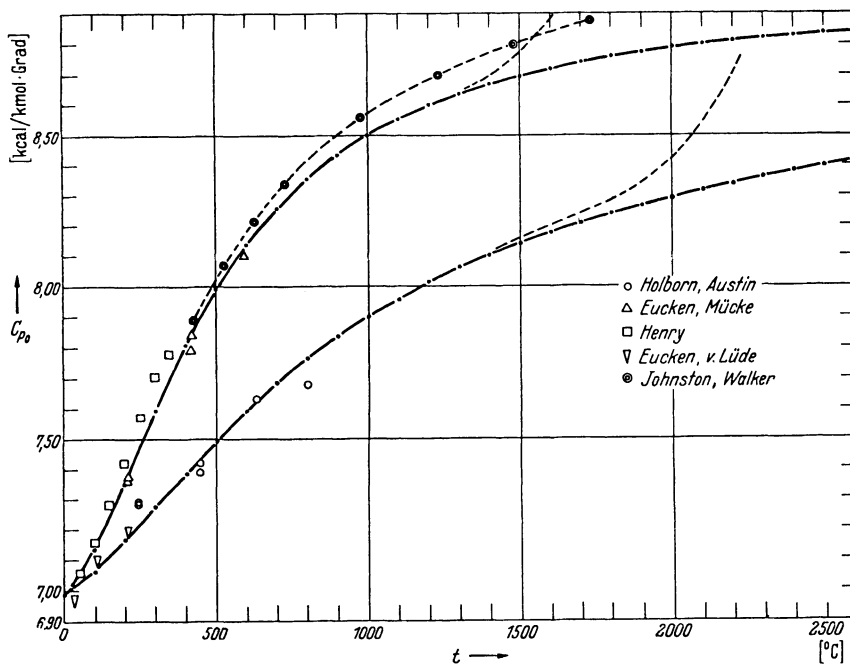


Abb. 21a. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol·Grad] des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  °C. Bei 1000°C oberste Kurve (-●- - -●- -) berechnet aus der Zustandssumme von JOHNSTON und WALKER, mittlere Kurve (- - - - -) mit der PLANCKSchen Funktion von JUSTI, unterste Kurve (- · - · -) ebenso für die mittlere spezifische Wärme  $C_p |_{20^\circ}$ . Oberhalb von 1400°C ist die Vermehrung der beiden („eigentlichen“) Molwärmern durch den Energiebedarf der Dissoziation  $O_2 = 2 O$  bei  $p = 1$  [Atm.] eingetragen (vgl. Abb. 39).

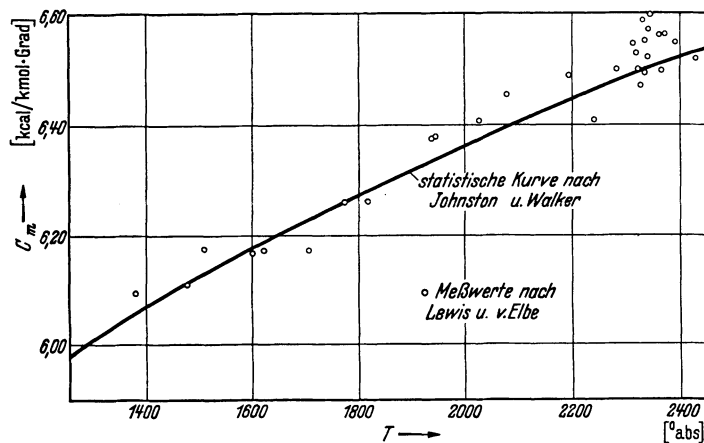


Abb. 21b. Mittlere Molwärme bei konstantem Volumen  $C_v |_{300^\circ}$  [kcal/kmol·Grad] des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Meßpunkte nach den Ozon-Explosionsversuchen von LEWIS und v. ELBE, ausgezogene Kurve nach den statistischen Berechnungen von JOHNSTON und WALKER.

einfachen PLANCKSchen Funktion<sup>1</sup> abweicht (Abb. 21a). In Tabelle 46 findet man die Zahlenwerte von JOHNSTON und WALKER für  $C_{p_0}$ , in Tabelle 47 die

<sup>1</sup> E. JUSTI: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 5 (1934) S. 130.

jenigen für die absolute innere Energie abzüglich Nullpunktsenergie und Translationsenergie  $U - U_0 - 3RT/2$ , in Tabelle 48 diejenigen für die absolute virtuelle Entropie bei Atmosphärendruck und in Tabelle 49 diejenigen für die freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$ . Die Tabelle 48 zeigt für die Standardentropie einen Wert von  $S_{298,1} = 49,018$ ; er steht in ausgezeichnetener Übereinstimmung

Tabelle 47. Innere Energie  $U - U_0$  [kcal/kmol] des  $O_2$  im idealen Gaszustand, vermindert um die Translationsenergie  $3RT/2$  [kcal/kmol], nach JOHNSTON und WALKER; Temperatur in [° abs].

$T^\circ$	$U - U_0 - 1,5 RT$	$T^\circ$	$U - U_0 - 1,5 RT$	$T^\circ$	$U - U_0 - 1,5 RT$
90,13	171,89	700	1581,5	1750	5291,9
200	390,81	800	1882,0	2000	6289,7
298,1	588,44	900	2201,2	2500	8388
400	805,50	1000	2532,1	3000	10607
500	1040,9	1250	3405,9	4000	15360
600	1299,6	1500	4329,5	5000	20402

Tabelle 48. Absolute (virtuelle) Molentropie  $S_{p=1}^{id}$  [kcal/kmol · Grad] des  $O_2$  im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  [Atm.] nach JOHNSTON und WALKER. Temperatur in [° abs].

$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$
1	11,780	90,125	40,686	700	55,314	1750	63,037
5	20,711	200	46,236	800	56,381	2000	64,234
10	25,390	298,1	49,018	900	57,342	2500	66,273
25	31,764	400	51,121	1000	58,214	3000	67,991
50	36,587	500	52,740	1250	60,100	4000	70,787
75	39,410	600	54,117	1500	61,680	5000	73,018

Tabelle 49. Freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol · Grad] des  $O_2$  im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  [Atm.] nach JOHNSTON und WALKER. Temperatur in [° abs].

$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$
75	32,551	600	46,984	1100	51,431	1800	55,273
90,125	33,812	650	47,555	1150	51,770	1900	55,706
200	39,315	700	48,089	1200	52,095	2000	56,122
298,1	42,081	750	48,591	1250	52,408	2500	57,955
300	42,125	800	49,062	1300	52,712	3000	59,489
350	43,193	850	49,506	1400	53,286	4000	61,979
400	44,127	900	49,929	1500	53,826	5000	63,970
450	44,951	950	50,329	1600	54,334		
500	45,691	1000	50,715	1700	54,815		
550	46,364	1050	51,080	1750	55,047		

mit dem Betrag  $S_{298,1} = 49,1 \pm 0,1$  [kcal/kmol · Grad], den GIAUQUE und JOHNSTON<sup>1</sup> aus ihren kalorimetrischen Messungen am kondensierten  $O_2$  abgeleitet haben. Den Verlauf der  $C_p, T$ -Kurve, der mit den Beobachtungen von CLUSIUS<sup>2</sup> befriedigend übereinstimmt, zeigt Abb. 22, während Tabelle 50 den Berechnungsgang für die Standardentropie wiedergibt, aus dem auch die Umwandlungstemperaturen und -wärmen des kondensierten  $O_2$  hervorgehen.

Die Abb. 21a bringt einen Vergleich zwischen der Zustandssummenkurve  $C_{p_0}, T$  von JOHNSTON und WALKER, der PLANCKSchen Kurve, den Strömungsmessungen

<sup>1</sup> W. F. GIAUQUE and H. L. JOHNSTON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 51 (1929) S. 2300.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 3 (1929) S. 411.

von HOLBORN und AUSTIN<sup>1</sup> sowie HENRY<sup>2</sup>, den Messungen nach dem Lummer-Pringsheim-Verfahren von EUCKEN, v. LÜDE und MÜCKE<sup>3,4</sup> und den Beobachtungen von LEWIS und von ELBE<sup>5</sup> nach dem Explosionsverfahren (Abb. 21b); diese letzteren reichen bis über 2400° abs hinauf und bestätigen innerhalb der Meßgrenzen den von JOHNSTON und WALKER errechneten zusätzlichen Anstieg von  $C_{p_0}$  über die PLANCKSche Kurve infolge Anregung eines höheren elektronischen Energiezustandes. Die Schallgeschwindigkeitsmessungen von PARTINGTON, SHILLING und KING<sup>6,7</sup> sind nicht eingetragen, weil sie wie bei anderen Gasen auch hier einen viel zu geringen Anstieg von  $C_{p_0}$  mit  $T$  ergeben haben. Die

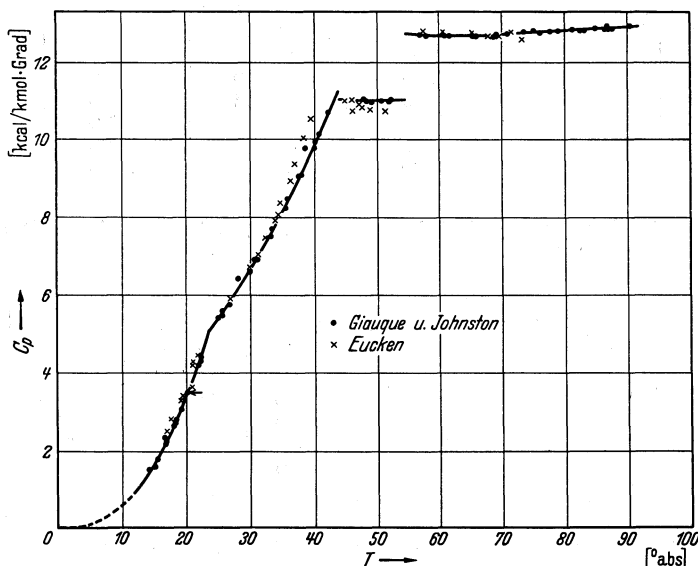


Abb. 22. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des kondensierten Sauerstoffs nach kalorimetrischen Messungen von EUCKEN (x) und GIAUQUE und JOHNSTON (•), in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Umwandlungstemperaturen 23,66° und 43,76°, Schmelztemperatur 54,39°, Siedetemperatur 90,13° abs.

Tabelle 50. Ermittlung der Standardentropie des  $O_2$  nach GIAUQUE und JOHNSTON.

0 bis 11,75°, extrapoliert . . . . .	0,321
11,75° bis 23,66°, graphisch . . . . .	1,697
Umwandlung 22,42 cal/23,66° . . . . .	0,948
23,66° bis 43,76°, graphisch . . . . .	4,661
Umwandlung, 177,6 cal/43,76° . . . . .	4,058
43,76° bis 54,39°, graphisch . . . . .	2,397
Schmelzentropie 106,3 cal/54,39° . . . . .	1,954
54,39° bis 90,13°, graphisch . . . . .	6,462
Verdampfungsentropie 1628,8 [kcal]/90,13° . . . . .	18,07
Gesamtentropie des siedenden Realgases . . . . .	40,57
Berthelot-Korrektion . . . . .	0,17
90,13° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	8,4
$S_{298,1}$ [kcal/kmol·Grad] bei $p = 1$ [Atm.] im idealen Gaszustand	49,1 ± 0,1

<sup>1</sup> L. HOLBORN u. L. AUSTIN: Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. Bd. 4 (1905) S. 131. Vgl. auch F. HENNING u. E. JUSTI: Z. techn. Physik Bd. 11 (1930) S. 191.  
<sup>2</sup> P. S. HENRY: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 133 (1931) S. 492.  
<sup>3</sup> A. EUCKEN u. K. v. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.  
<sup>4</sup> A. EUCKEN u. O. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 18 (1932) S. 167.  
<sup>5</sup> B. LEWIS and G. v. ELBE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 1399; J. chem. Physics Bd. 2 (1923) S. 890.  
<sup>6</sup> W. G. SHILLING and J. R. PARTINGTON: Philos. Mag. Bd. 6 (1928) S. 920.  
<sup>7</sup> F. E. KING and J. R. PARTINGTON: Philos. Mag. Bd. 9 (1930) S. 1020.

Berechnungen von JOHNSTON und WALKER werden unterhalb von  $298,1^\circ$  durch die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der berechneten und gemessenen Standardentropie, oberhalb von Zimmertemperatur durch die angeführten direkten Präzisionsmessungen so gut bestätigt, daß sie als endgültig gesichert angesehen werden dürfen.

Für den praktischen Gebrauch wurde die Tabelle 98 für runde  $^\circ\text{C}$ -Temperaturen durch graphische Interpolation der Zahlenwerte von JOHNSTON und GIAUQUE gewonnen; statt der absoluten Entropie wurde die Entropiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ\text{C}$  tabelliert, wozu die absolute Entropie um  $S_{273} = 48,38$  [kcal/kmol · Grad] vermindert wurde. Die Abb. 21a läßt auch die Vermehrung von  $C_{p_0}$  durch die Dissoziation des molekularen in atomaren Sauerstoff erkennen, die in Tabelle 87 und Abb. 39 zahlenmäßig behandelt wird. Die Umrechnung der Tabelle 98 auf den realen Gaszustand erfolgt nach Tabelle 94 mit der hier zutreffenden BERTHELOTSchen Zustandsgleichung.

## 5. Chlor, Chlorwasserstoff.

§ 37. Das gasförmige Chlormolekül zeigt im Ultraspektrum nach ELLIOT<sup>1</sup> eine Grundschiwingung von  $564,9$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], entsprechend einer charakteristischen Temperatur  $\Theta_{\text{osz}} = 810^\circ$ ; durch die Versuche von EUCKEN und HOFFMANN<sup>2</sup> und VOLLER<sup>3</sup> wird die Formel  $C_{p_0} = 7R/2 + P(810/T)$  im Temperaturbereich von  $-30^\circ$  bis  $+170^\circ\text{C}$  gut bestätigt, während ein Meßpunkt von PARTINGTON<sup>4</sup> unterhalb der statistischen Kurve liegt, was durch eine unzutreffende Umrechnung auf den idealen Gaszustand beruhen dürfte. Eine genauere Berechnung der freien Enthalpie des atomaren und molekularen Chlordampfes haben GIAUQUE und OVERSTREET<sup>7</sup> gegeben (vgl. Tabelle 86), wobei auch das Auftreten verschiedener Isotopen der Atomgewichte 35 und 37 berücksichtigt wurde. Ausschließlich der Entropiebeiträge für Kernspin, für die Mischung der verschiedenen schweren Moleküle und für das Auftreten verschiedener Atome in einem Molekül ergibt sich eine thermisch wirksame Standardentropie  $S_{298,1} = 53,310$ , die mit dem kalorimetrisch ermittelten Zahlenwert (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN)  $S_{298,1} = 53,5$  [kcal/kmol · Grad] innerhalb der möglichen Fehler übereinstimmt. Eine Berechnung der spezifischen Wärme des  $\text{Cl}_2$  haben TRAUTZ und ADER<sup>5</sup> durchgeführt; die Dissoziation  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$  wird in Tabelle 87 behandelt.

Ähnlich geschieht die Berechnung der kalorischen Daten des  $\text{HCl}$  mit einer Schwingungsfrequenz von  $\Theta = 4150^\circ$ . Auch für dieses Gas haben GIAUQUE und OVERSTREET<sup>7</sup> eine genauere Rechnung unter Berücksichtigung der anharmonischen Oberschwingungen, des Streckungseffektes und des Auftretens zweier Isotopen  $\text{HCl}^{35}$  und  $\text{HCl}^{37}$  ausgeführt; außer Tabellen für die freie Enthalpie geben sie auch die Standardentropie an, die, wiederum unter Ausschluß des Kernspinanteils und der Mischungsentropie,  $S_{298,1} = 44,658$  betragen soll. Kalorimetrisch wurde  $S_{298,1} = 44,6$  [kcal/kmol · Grad] gefunden (s. LANDOLT-BÖRNSTEIN).

## 6. Kohlenoxyd.

§ 38. Die Berechnung der kalorischen Daten des Kohlenoxyds aus der Zustandssumme wurde von JOHNSTON und DAVIS<sup>8</sup> für den Temperaturbereich von  $50^\circ$

<sup>1</sup> A. ELLIOT: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 127 (1930) S. 638. S. BHAGAVANTAM: Indian J. Physics Bd. 5 (1930) S. 35.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. G. HOFFMANN: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 442.

<sup>3</sup> VOLLER: Dissertation Berlin 1908.

<sup>4</sup> J. R. PARTINGTON: Physik. Z. Bd. 15 (1914) S. 601, 775.

<sup>5</sup> M. TRAUTZ u. H. ADER: Z. Physik Bd. 89 (1934) S. 15.

<sup>6</sup> R. W. WOOD: Nature, Lond. Bd. 123 (1929) S. 166.

<sup>7</sup> W. F. GIAUQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) S. 1731.

<sup>8</sup> H. L. JOHNSTON and C. O. DAVIS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 271.

bis 5000° abs nach dem Näherungsverfahren von GIAUQUE und OVERSTREET<sup>1</sup> unter Benutzung der spektroskopischen Ergebnisse von BIRGE durchgeführt; für Temperaturen unterhalb von 50° abs wurde der Anstieg der Rotationswärme durch gliedweise Summierung ermittelt. Danach steigt die Rotationswärme von etwa 1° abs mit der Temperatur steil an, um nach einem kleinen Maximum bei 2° abs wieder abzufallen und den konstanten Grenzwert  $C_{rot} = R$  bei etwa 5° abs zu erreichen. Für höchste Temperaturen wird der Grenzwert der Schwingungswärme  $C_{osz} = R$ , wie er sich aus der PLANCKSchen Funktion ergibt, ein wenig überschritten; hierzu trägt die Anharmonizität der Schwingungen 0,17, der Streckungseffekt 0,048 [kcal/kmol · Grad] bei 5000° abs bei. Die statistisch

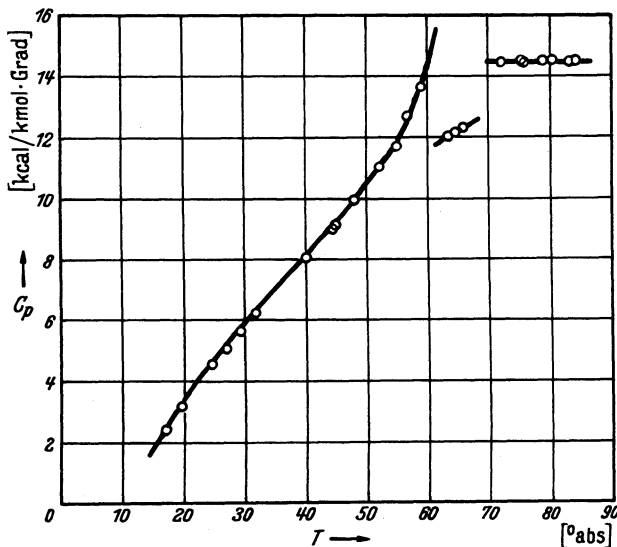


Abb. 23. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Kohlenoxyds in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach kalorimetrischen Messungen von JOHNSTON und DAVIS. Umwandlungstemperatur 61,55°, Schmelztemperatur 68,09°, normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.]) 81,61° abs.

ermittelte  $C_p$ ,  $T$ -Kurve wurde von SHERRAT und GRIFFITH<sup>2</sup> bis zu 2100° abs hinauf experimentell bestätigt (Abb. 27).

In der Tabelle 51a werden die Zahlenwerte von JOHNSTON und DAVIS für  $C_p$ ,  $U - U_0$  und  $S_{p=1}^{id}$  wiedergegeben; die Standardentropie des gasförmigen CO beträgt nach CLAYTON und GIAUQUE<sup>3</sup>, denen man auch die Tabelle 51 b für die reduzierte freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  verdankt,  $S_{298,1} = 47,313$  [kcal/kmol · Grad]. Demgegenüber haben die Messungen dieser Autoren am kondensierten CO, die in Abb. 23 wiedergegeben sind, und mit den CLUSIUSschen<sup>4</sup> Messungen

Tabelle 51a. Spezifische Wärme  $C_p$ , innere Energie  $U - U_0$  und virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{id}$  des CO nach JOHNSTON und DAVIS.

$T^\circ$	$C_p$	$U - U_0$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$C_p$	$U - U_0$	$S_{p=1}^{id}$
50	6,954	—	34,949	900	7,792	2001,3	55,304
100	6,954	196,57	39,715	1000	7,936	2291,0	56,133
150	—	—	42,535	1300	8,269	—	58,279
200	6,955	395,77	44,536	1500	8,422	3911,6	59,455
250	—	—	46,089	1750	8,564	4792,4	60,763
300	6,964	595,00	47,357	2000	8,667	5706,7	61,915
350	—	—	48,433	2500	8,807	7594,5	63,865
400	7,013	796,52	49,366	3000	8,900	9538,7	65,480
500	7,122	1006,1	50,942	3500	8,964	11521	66,856
600	7,279	1229,2	52,254	4000	9,016	13532	68,057
700	7,455	1469,1	53,389	4500	9,060	15561	69,120
800	7,629	1726,8	54,396	5000	9,099	17623	70,077

<sup>1</sup> W. F. GIAUQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 1731.

<sup>2</sup> G. G. SHERRATT and E. GRIFFITH: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 147 (1934) S. 292.

<sup>3</sup> J. O. CLAYTON and W. F. GIAUQUE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 2610.

<sup>4</sup> K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 3 (1929) S. 41.

Tabelle 51b. Freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol · Grad] des CO nach CLAYTON und GLAUQUE.

$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$
250	39,138	800	47,264	1500	51,867	2700	56,455	3900	59,461
298,1	40,361	850	47,696	1600	52,356	2800	56,748	4000	59,671
300	40,405	900	48,106	1700	52,819	2900	57,031	4100	59,967
350	41,476	950	48,495	1800	53,259	3000	57,307	4200	60,077
400	42,404	1000	48,867	1900	53,678	3100	57,773	4300	60,274
450	43,224	1050	49,221	2000	54,077	3200	57,832	4400	60,466
500	43,959	1100	49,560	2100	54,458	3300	58,083	4500	60,655
550	44,624	1150	49,886	2200	54,824	3400	58,328	4600	60,839
600	45,233	1200	50,199	2300	55,176	3500	58,566	4700	61,020
650	45,791	1250	50,502	2400	55,513	3600	58,798	4800	61,197
700	46,317	1300	50,793	2500	55,838	3700	59,024	4900	61,372
750	46,806	1400	51,347	2600	56,152	3800	59,245	5000	61,542

Tabelle 52. Berechnung der Standardentropie [kcal/kmol · Grad] des CO aus den kalorimetrischen Messungen von CLAYTON und GLAUQUE.

0° bis 11,70° extrapoliert ( $\Theta = 79,5^\circ$ ) . . . . .	0,458
11,70° bis 61,55° graphisch . . . . .	9,632
Umwandlungsentropie 151,3 kcal/61,55° . . . . .	2,457
61,55° bis 68,09° graphisch . . . . .	1,228
Schmelzentropie 199,7 kcal/68,09° . . . . .	2,933
68,09° bis 81,61° graphisch . . . . .	2,611
Verdampfungsentropie 1443,6 kcal/81,61° . . . . .	17,689
Berthelot-Korrektion . . . . .	0,21
Siedepunktsentropie des Idealgases . . . . .	37,2
81,61° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	8,995
Standardentropie $S_{298,1}$ bei $p = 1$ [Atm.] . . . . .	46,2 [kcal/kmol · Grad]

übereinstimmen, durch graphische Integration der  $C_p$ ,  $T$ -Kurve und Berücksichtigung der Umwandlungstemperaturen nach Tabelle 52  $S_{298,1} = 46,2$  [kcal/kmol · Grad], einen außerhalb der Meßfehler verschiedenen Wert. Die Differenz von 1,1 [kcal/kmol · Grad]<sup>1</sup> wird quantitativ befriedigend durch eine statistische Berechnung von PAULING<sup>2</sup> geklärt, wonach durch die verschiedenen Lagerungsmöglichkeiten des CO-Moleküls in seinem Kristall (CO—CO oder CO—OC) eine zusätzliche Entropie von maximal  $R \cdot \ln 2 = 1,38$  [kcal/kmol · Grad] hervorgerufen wird.

Für den praktischen Gebrauch wurde die Tabelle 101 für runde °C-Temperaturen durch graphische Interpolation des  $C_p$ ,  $U - U_0$ - und  $S_{p=1}^{\text{id}}$ -Tabellen von JOHNSTON und DAVIS erhalten; die Entropiedifferenz zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  ergibt sich, wenn man von der virtuellen Entropie die Eispunktsentropie  $S_{273} = 46,71$  [kcal/kmol · Grad] abzieht. Die Umrechnung auf den realen Gaszustand geschieht für niedrige Drucke durch die BERTHELOTSche Zustandsgleichung gemäß Tabelle 94. Für mäßig hohe Temperaturen liegen  $C_p$ -Messungen nach dem Lummer-Pringsheim-Verfahren vor<sup>3</sup>, die dem berechneten Verlauf entsprechen.

## 7. Stickoxyd.

§ 39. Die Berechnung der kalorischen Daten des Stickoxyds durch JOHNSTON und CHAPMAN<sup>4</sup> ist deshalb von besonderem physikalischen Interesse, weil sie ein scharfes  $C_p$ -Maximum<sup>5</sup> bei 75° abs ergeben hat, das im Gegensatz etwa

<sup>1</sup> K. CLUSIUS: Nature, Lond. Bd. 130 (1932) S. 775.

<sup>2</sup> L. PAULING: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 2680.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. K. v. LÜDE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.

<sup>4</sup> H. L. JOHNSTON and A. T. CHAPMAN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 153.

<sup>5</sup> E. E. WITMER: Physic. Rev. Bd. 29 (1927) S. 918.

zu den entsprechenden Umordnungswärmen des  $O_2$  bei  $0,10^\circ$  und  $1,20^\circ$  abs direkt kalorimetrisch geprüft werden kann. Der Berechnung wurde die spektroskopische Untersuchung des NO-Bandenspektrums durch LEWIS<sup>1</sup> und JENKINS, BARTON und MULLIKEN sowie SCHMID<sup>2</sup> zugrunde gelegt, die stark anharmonische

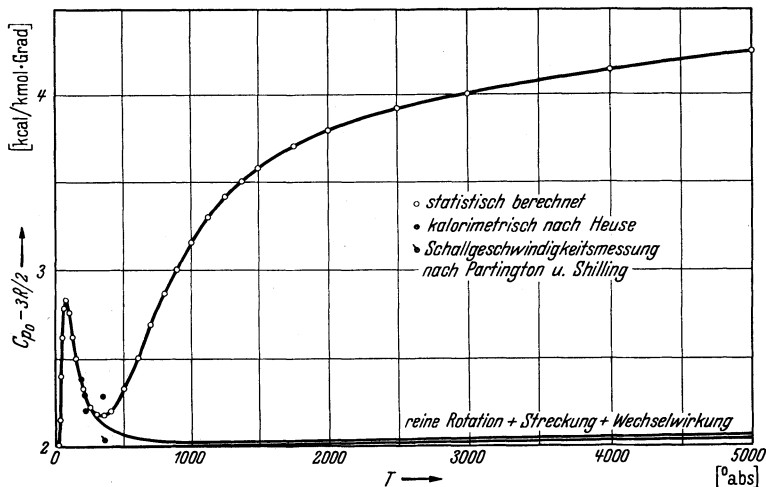


Abb. 24. Molwärme  $C_{p_0}$  abzüglich Translationsanteil  $3R/2$  [kcal/kmol·Grad] des NO nach statistischen Berechnungen von JOHNSTON und CHAPMAN in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ .

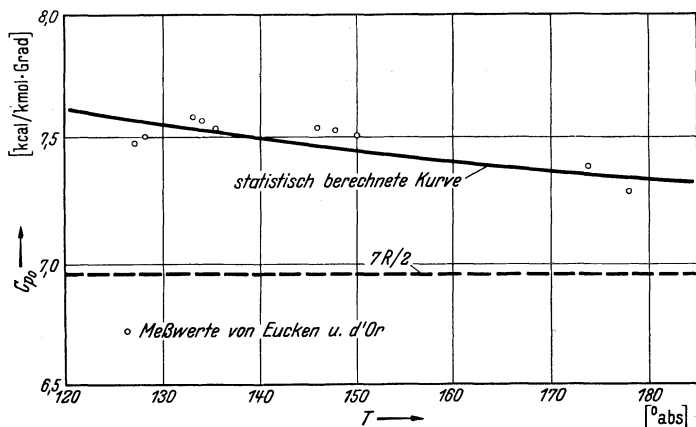


Abb. 25. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol·Grad] des Stickoxyds im Temperaturbereich von  $120^\circ$  bis  $180^\circ$  abs nach den Messungen von EUCKEN und D'OR. Die ausgezogene Kurve ist statistisch berechnet, die gestrichelte stellt den Grenzwert  $C_{p_0} = 7R/2$  beim Fehlen des  $C_{p_0}$ -Maximums dar.

Schwingungen mit einer mittleren charakteristischen Temperatur von  $\Theta_{osz} = 2709,5^\circ$  ergeben haben. Das Molekulargewicht wurde mit  $M = 30,008$  eingesetzt. Die Rotationswärme  $C_{rot}$  erreicht ihren Grenzwert  $R$  praktisch schon bei  $5^\circ$  abs und überschreitet diesen Grenzwert infolge des Streckungseffektes um einen geringen Betrag, z. B. um  $0,05$  [kcal/kmol·Grad] bei  $5000^\circ$  abs. Die Schwingungswärme macht sich von etwa  $300^\circ$  abs an bemerkbar (Abb. 24).

<sup>1</sup> E. P. LEWIS: Physic. Rev. Bd. 18 (1904) S. 125; Astrophysic. J. Bd. 20 (1904) S. 49.

<sup>2</sup> F. A. JENKINS, H. A. BARTON and R. S. MULLIKEN: Physic. Rev. Bd. 30 (1927) S. 150. R. SCHMID: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 84.



In Tabelle 53 sind die Zahlenwerte von JOHNSTON und CHAPMAN für die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , in Tabelle 54 diejenigen für die virtuelle Entropie beim Standarddruck  $p=1$  [Atm.] und in Tabelle 55 diejenigen für die reduzierte freie Enthalpie  $-(G-U_0)/T$  wiedergegeben, alle für den idealen Gaszustand.

Die kalorimetrischen Messungen von HEUSE<sup>1</sup> und EUCKEN und D'OR<sup>2</sup> bilden eine gute Bestätigung der Theorie der Umlagerungswärme, wie die Abb. 24 und 25 zeigen, nach dem weniger zuverlässigen Schallgeschwindigkeitsverfahren liegen Messungen von PARTINGTON und SHILLING<sup>3</sup> vor (Abb. 24).

Die virtuelle Standardentropie des NO beträgt nach Tabelle 54  $S_{298,1} = 50,350$  [kcal/kmol · Grad]; ein direkter Vergleich mit einem aus der spezifischen Wärme des Kondensats auf Grund des NERNSTschen Theorems berechneten Wert läßt sich nicht durchführen, da die entsprechenden kalorimetrischen Messungen von JOHNSTON und GIAUQUE (Abb. 26) nur bis zum Siedepunkt des NO bei 121,36° abs reichen. Wie die Tabelle 57 dieser Autoren zeigt, beträgt die Entropie des unter  $p=1$  [Atm.] siedenden Gases im idealen Gaszustand

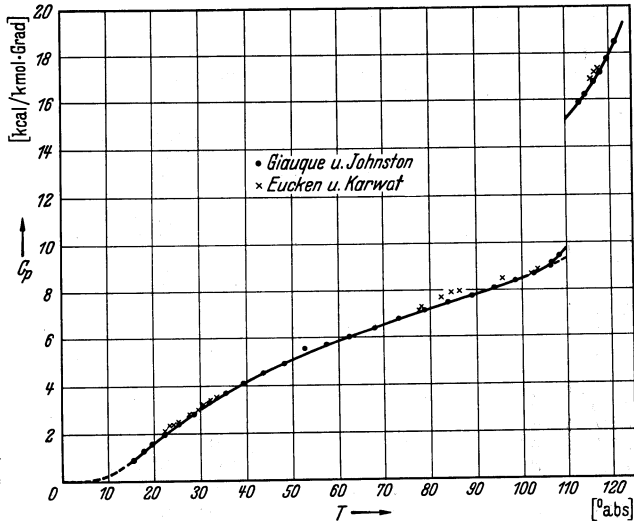


Abb. 26. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Stickoxyds in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach Messungen von GIAUQUE und JOHNSTON (•) sowie EUCKEN und KARWAT (×). Schmelztemperatur 109,49°, normale Siedetemperatur ( $p=1$  [Atm.]) 121,36° abs.

43,0 ± 0,1, während sich statistisch ein etwas abweichender Wert von 43,75 [kcal/kmol · Grad] ergibt. Die Differenz von 0,75 ± 0,1 wird von CLUSIUS<sup>4</sup> der unregelmäßigen Orientierung der unsymmetrischen NO-Moleküle im Kondensat zugeschrieben, die maximal  $R \ln 2 = 1,38$  ausmacht.

Tabelle 53. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des NO im idealen Gaszustand nach JOHNSTON und CHAPMAN; Temperatur in [°abs].

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$T^\circ$	$C_{p_0}$
0,5	4,967	10,0	6,945	250	7,192	1250	8,389
0,6	4,970	20,0	6,973	298,1	7,144	1375	8,482
0,8	5,006	30,0	7,115	350	7,140	1500	8,561
1,0	5,120	40,0	7,363	400	7,168	1750	8,686
1,5	5,969	50,0	7,590	500	7,294	2000	8,774
2,0	6,267	62,5	7,755	600	7,476	2500	8,896
2,5	6,595	75,0	7,806	700	7,663	3000	8,982
3,0	6,758	100	7,733	800	7,840	4000	9,108
3,5	6,841	125	7,592	900	7,996	5000	9,209
4,0	6,886	150	7,486	1000	8,132		
5,0	6,912	200	7,292	1125	8,273		

<sup>1</sup> W. HEUSE: Ann. Physik Bd. 59 (1919) S. 86.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. L. D'OR: Götting. Nachr. 1932, S. 107.

<sup>3</sup> J. R. PARTINGTON and W. G. SHILLING: Philos. Mag. Bd. 45 (1923) S. 416.

<sup>4</sup> K. CLUSIUS: Nature, Lond. Bd. 130 (1932) S. 775.

Tabelle 54. Virtuelle Molentropie  $S_{p=1}^{id}$  [kcal/kmol·Grad] des NO im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  [Atm.] nach JOHNSTON und CHAPMAN. Temperatur in [°abs].

$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$	$T^\circ$	$S_{p=1}^{id}$
1	10,617	75	40,028	400	52,449	1250	61,234
5	20,672	100	42,267	500	54,062	1500	62,780
10	25,477	125	43,978	600	55,408	1750	64,111
20	30,295	150	45,350	700	56,573	2000	65,275
30	33,145	200	47,473	800	57,607	2500	67,248
40	35,227	250	49,088	900	58,474	3000	68,877
50	36,896	298,1	50,350	1000	59,392	4000	71,481
62,5	38,609	300	51,494	1125	60,356	5000	73,526

Tabelle 55. Reduzierte freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol·Grad] des NO im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  [Atm.] nach JOHNSTON und CHAPMAN. Temperatur in [°abs].

$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$-(G - U_0)/T$
75	32,747	700	52,598	1375	54,303	2700	59,695	4100	63,196
100	34,862	750	49,738	1400	54,442	2800	59,995	4200	63,401
125	36,520	800	50,214	1500	54,979	2900	60,285	4300	63,601
150	37,881	850	50,663	1600	55,483	3000	60,567	4400	63,796
200	40,029	900	51,088	1700	55,960	3100	60,841	4500	63,987
250	41,685	950	51,491	1750	56,191	3200	61,107	4600	64,174
298,1	42,985	1000	51,878	1800	56,413	3300	61,365	4700	64,357
300	43,033	1050	52,244	1900	56,844	3400	61,616	4800	64,537
350	44,163	1100	52,598	2100	57,255	3500	61,860	4900	64,714
400	45,141	1125	52,766	2200	58,024	3600	62,097	5000	64,888
450	45,999	1150	52,932	2300	58,384	3700	62,328		
550	47,465	1200	53,259	2400	58,730	3800	62,553		
600	48,100	1250	53,570	2500	59,063	3900	62,772		
650	48,687	1300	53,871	2600	59,385	4000	62,986		

Tabelle 56. Berechnung der Siedepunksentropie des NO aus den Messungen von GIAUQUE und JOHNSTON.

0° bis 14,35° extrapoliert . . . . .	0,27
14,35° bis 109,49° graphisch . . . . .	8,79
Schmelzentropie 549,5 cal/109,49° . . . . .	5,02
109,49° bis 121,36° graphisch . . . . .	1,73
Verdampfungsentropie 3292,6 cal/121,36° . . . . .	27,13
Berthelot-Korrektion für idealen Gaszustand . . . . .	0,09
Entropie des Idealgases am Siedepunkt [kcal/kmol·Grad] . . .	<u>43,0 ± 0,1</u>

Für den praktischen Gebrauch wurde aus den Zahlen von JOHNSTON und CHAPMAN die Tabelle 102 für runde °C-Temperaturen abgeleitet; sie enthält außer den  $C_p$  Angaben für die Enthalpiedifferenz zwischen 0° und  $t^\circ$ C, die durch graphische Integration erhalten wurden. Die Entropiedifferenz zwischen 0° und  $t^\circ$ C ergab sich durch Verminderung der absoluten Entropie um  $S_{273} = 49,70$  [kcal/kmol·Grad].

Bei höheren Temperaturen kann die spezifische Wärme, Entropie usw. erheblich durch den Energiebedarf der Dissoziation der NO-Moleküle erhöht werden; zahlenmäßige Angaben hierüber findet man in Tabelle 88 und Abb. 40.

### 8. Kohlensäure.

§ 40. Für kein anderes mehratomiges Molekül außer Wasserdampf liegen so genaue Kenntnisse des ultraroten und Raman-Spektrums vor wie für CO<sub>2</sub>

( $J = 70,2 \cdot 10^{-40}$  [g · cm<sup>2</sup>],  $s = 2^1$ ; da im allgemeinen Teil (§ 31 u. 32) das gestreckte CO<sub>2</sub>-Molekül, seine Schwingungsarten und -frequenzen sowie die eigenartige Resonanzerscheinung zwischen den verschiedenen Schwingungen („Fermi-Entartung“) bereits behandelt sind, können wir gleich zur Berechnung der Zustandssumme übergehen. Zuletzt hat KASSEL<sup>2</sup> die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die Enthalpie  $H$  und die reduzierte freie Enthalpie  $-(\bar{G} - U_0)/T$

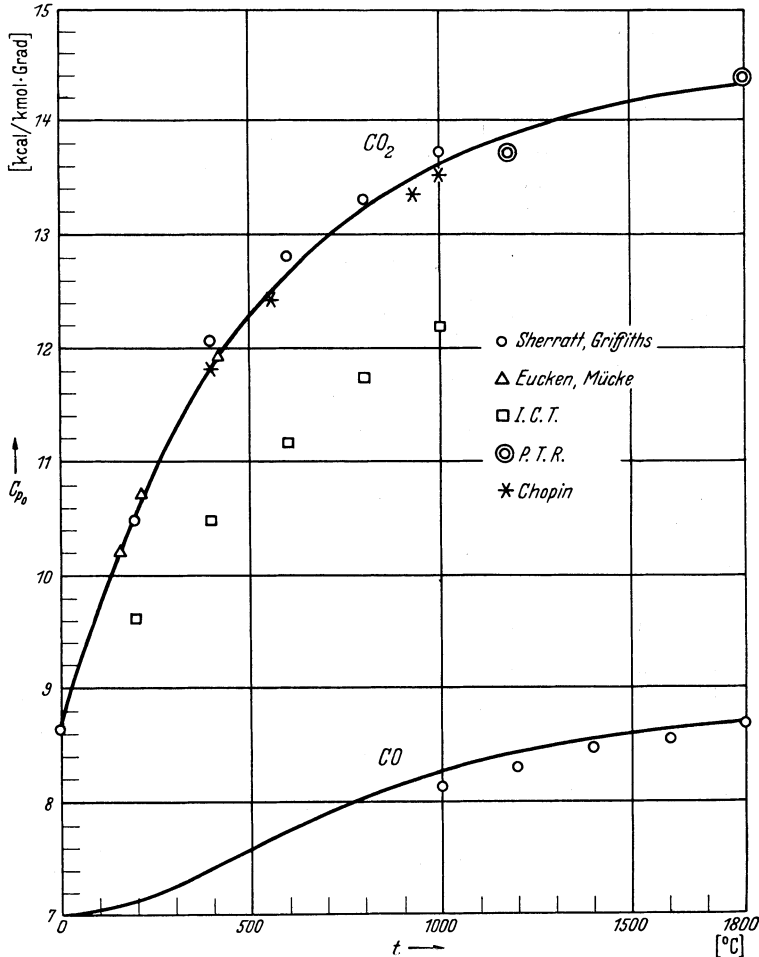


Abb. 27. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] der Kohlensäure (obere Kurve) und des Kohlenoxyds (untere Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  [°C]. Eingetragen sind Meßpunkte von SHERRATT und GRIFFITHS (○) nach dem Schallgeschwindigkeitsverfahren, von EUCKEN und MÜCKE (△) nach dem Expansionsverfahren, von der P.T.R. (⊙) und CHOPIN (\*) nach dem Strömungsverfahren, außerdem Werte für die mittlere Molwärme nach den International Critical Tables (□).

berechnet (Tabelle 57), ohne die Einzelheiten des Verfahrens mitzuteilen, das Feinheiten, wie z. B. die Fermi-Entartung, berücksichtigen soll; die Entropiewerte der Tabelle 57 rühren von GORDON und BARNES<sup>3</sup> her. Zum praktischen Gebrauch hat Verfasser<sup>4</sup> die Tabelle 103 für  $C_{p_0}$ ,  $S_T - S_{273}$  und  $H_T - H_{273}$

<sup>1</sup> W. V. HOUSTON and C. M. LEWIS: Proc. Nat. Acad. Sci. Amer. Bd. 17 (1931) S. 231.

<sup>2</sup> L. S. KASSEL: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 1838.

<sup>3</sup> A. R. GORDON and C. BARNES: J. physic. Chem. Bd. 36 (1932) S. 1143.

<sup>4</sup> E. JUSTI and H. LÜDER: Forsch. Ing.-Wes. Bd. 6 (1936) S. 209.

bei runden °C-Temperaturen berechnet; diese mit der PLANCKSchen Funktion berechnete  $C_{p_0}$ ,  $T$ -Kurve (Abb. 27) weicht nur um einige  $1/100$  kcal von der KASSELschen ab. Für  $\text{CO}_2$  liegen ungewöhnlich viele Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme vor, die zum Vergleich mit eingetragen sind und die eine eindrucksvolle Bestätigung für die Richtigkeit der statistischen Berechnung bilden. Es handelt sich dabei um die Messungen nach dem Strömungsverfahren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>1</sup>, von HENRY<sup>2</sup> und von CHOPIN<sup>3</sup>, nach dem LUMMER-PRINGSHEIMSchen Verfahren von EUCKEN und v. LÜDE<sup>4</sup>, der Wärmeleitfähigkeitsmethode von EUCKEN und BERTRAM<sup>5</sup> sowie die Schallgeschwindigkeitsmessungen von SHERRAT und GRIFFITHS<sup>6</sup>, die einwandfrei sind, weil Schallwellen einer nachgewiesenermaßen passenden Wellenlänge verwandt wurden; außerdem sind noch Werte der International Critical Tables für die mittlere spezifische Wärme eingetragen.

Tabelle 57. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol·Grad], Enthalpie  $H$  [kcal/kmol] und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G-U_0)/T$  [kcal/kmol·Grad] der Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) nach KASSEL und  $S_{p=1}^{\text{id}}$  [kcal/kmol·Grad] nach GORDON und BARNES.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$H$	$-(G-U_0)/T$	$S_{p=1}^{\text{id}}$
300	8,908	2256,1	43,620	51,19
400	9,885	3197,5	45,848	53,82
500	10,676	4226,8	47,681	56,41
600	11,324	5327,9	49,261	58,16
700	11,862	6488,0	50,660	59,97
800	12,312	7697,4	51,921	61,60
900	12,689	8948,1	53,074	63,08
1000	13,005	10233	54,137	64,44
1100	13,27	11548	55,125	65,09
1200	13,50	12886	56,049	66,68
1250	13,60	13564	56,400	—
1300	13,69	14246	56,917	—
1400	13,86	15624	57,737	—
1500	14,00	17017	58,513	—
1750	14,3	20557	60,29	—
2000	14,5	24159	61,88	—
2500	14,8	31500	64,64	—
3000	15,0	38970	67,15	—
3500	15,2	46540	69,02	—

Die Standardentropie der  $\text{CO}_2$  haben BADGER und WOO<sup>7</sup> zu  $S_{298,1} = 51,07$ , GORDON und BARNES<sup>8</sup> zu 51,09 [kcal/kmol·Grad] berechnet; hier tritt kein Kernspinanteil auf. KELLEY<sup>9</sup> hat ermittelt, daß die bisher vorliegenden kalorimetrischen Messungen an der kondensierten  $\text{CO}_2$  eine Standardentropie ergeben, die um etwa eine Einheit größer ist als der statistische Wert; eine solche Diskrepanz ist deshalb sehr unwahrscheinlich, weil  $\text{CO}_2$  als symmetrisches Molekül keine solchen Erscheinungen falschen Gleichgewichtes zeigen dürfte, wie sie vom  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bekannt sind. Deshalb haben GIAUQUE und EGAN<sup>10</sup> neue sorgfältige Messungen an der kondensierten Kohlensäure vorgenommen, die die in Abb. 28 wiedergegebene  $C_p$ ,  $T$ -Kurve geliefert haben; unter Verwendung neuer eigener Dampfdruck- und Sublimationswärmemessungen ergibt sich nach graphischer logarithmischer Integration der  $C_p$ ,  $T$ -Kurve gemäß Tabelle 58 eine kalorimetrische Standardentropie von  $S_{298,1} = 51,11$  [kcal/kmol·Grad], in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den oben angeführten statistisch berechneten Werten.

<sup>1</sup> L. HOLBORN u. L. AUSTIN: Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. Bd. 4 (1905) S. 131.  
<sup>2</sup> F. HENNING u. E. JUSTI: Z. techn. Physik Bd. 11 (1930) S. 191.

<sup>3</sup> P. S. HENRY: Proc. Roy. Soc., Lond. (A) Bd. 133 (1931) S. 492.

<sup>4</sup> M. CHOPIN: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 188 (1929) S. 1660.

<sup>5</sup> A. EUCKEN u. K. v. LÜDE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.

<sup>6</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>7</sup> G. G. SHERRAT and E. GRIFFITHS: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 156 (1936) S. 504.

<sup>8</sup> R. M. BADGER and SHO-CHOW-WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

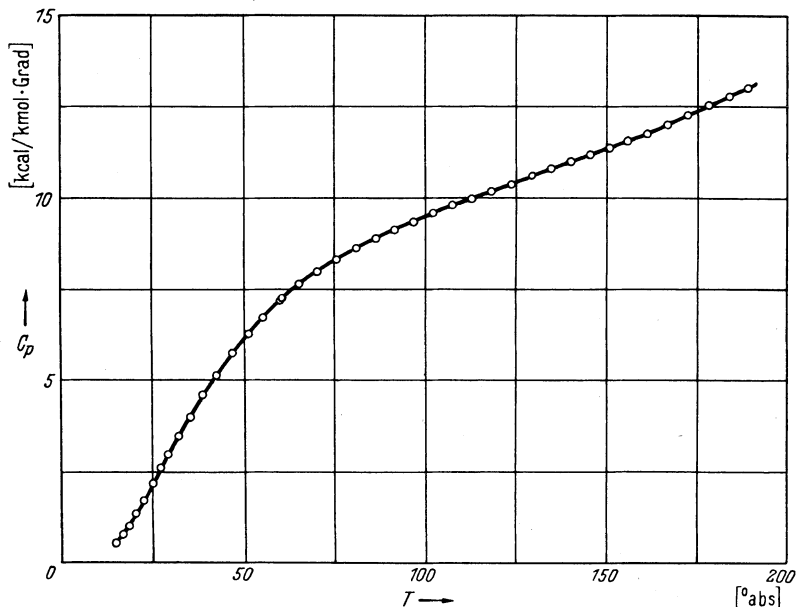
<sup>9</sup> A. R. GORDON and C. BARNES: J. chem. Physics Bd. 1 (1933) S. 308.

<sup>10</sup> KELLEY: Bull. Bur. Mines Bd. 350 (1932) S. 20; Bd. 383 (1935) S. 35.

<sup>11</sup> W. F. GIAUQUE and C. J. EGAN: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 45.

Tabelle 58. Ermittlung der Standardentropie [kcal/kmol·Grad] der  $\text{CO}_2$  aus den Messungen am Kondensat von GIAUQUE und EGAN.

0° bis 15°, extrapoliert mit $D(140/T)$ . . . . .	0,190
15° bis 194,67°, graphisch. . . . .	16,33
Sublimatsentropie 6030 [kcal]/194,67°. . . . .	30,98
Entropie des realen Gases am Sublimationspunkt . . . . .	$47,50 \pm 0,10$
Berthelot-Korrektur für Idealzustand . . . . .	0,09
194,67° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	3,52
Standardentropie $S_{298,1}$ [kcal/kmol·Grad] . . . . .	$51,11 \pm 0,10$

Abb. 28. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] der kondensierten Kohlensäure in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den Messungen von GIAUQUE und EGAN. Sublimationstemperatur 194,67° abs.

Die Umrechnung der statistischen Werte auf den Realzustand kann bei  $\text{CO}_2$  recht gut nach Tabelle 94 mit der BERTHELOTSchen Gleichung geschehen, noch genauer mit der von A. WOHL (§ 19); die thermische Zustandsgleichung ist experimentell sehr gut erforscht. Bei höheren Temperaturen ist die Dissoziation der  $\text{CO}_2$  in Betracht zu ziehen, die ebenso wie ihre verschiedenen Reaktionen in Tabelle 90 behandelt ist.

## 9. Stickoxydul.

§ 41. Die bisher genaueste Berechnung der kalorischen Daten des Stickoxyduls rührt von KASSEL<sup>1</sup> her; die zugrunde gelegte spektroskopische Untersuchung von PLYLER und BARKER<sup>2</sup> hat ein Trägheitsmoment von  $66,1 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ] (die ursprüngliche Angabe von  $J = 65,95 \cdot 10^{-40}$  wurde von BADGER und WOO<sup>3</sup> korrigiert) und vier Grundschnwingungen entsprechend charakteristischen Temperaturen von  $\Theta_1 = \Theta_2 = 844^\circ$ ,  $\Theta_3 = 1842^\circ$  und  $\Theta_4 = 3185^\circ$  ergeben. Entsprechend dem Stand der spektroskopischen Analyse konnte KASSEL zwar die

<sup>1</sup> L. S. KASSEL: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 1838.

<sup>2</sup> E. F. BARKER and E. K. PLYLER: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 1827; Bd. 41 (1932) S. 369.

<sup>3</sup> R. M. BADGER and SHO CHOW WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

Tabelle 59. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol·Grad], Enthalpie  $H$  [kcal/kmol] und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G-U_0)/T$  [kcal/kmol·Grad] einschließlich Kernspinanteil  $-4,366$  nach KASSEL.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$H$	$-(G-U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$H$	$-(G-U_0)/T$
250	8,687	1859,0	47,927	900	13,064	9216	59,032
298,1	9,251	2290,6	49,257	950	13,233	9873	59,590
300	9,272	2308,2	49,306	1000	13,389	10539	60,127
350	9,790	2785,1	50,513	1050	13,534	11213	60,644
400	10,246	3286	51,592	1100	13,661	11893	61,145
450	10,656	3809	52,574	1150	13,790	12579	61,627
500	11,029	4351	53,479	1200	13,904	13272	62,096
550	11,368	4911	54,319	1250	14,011	13969	62,549
600	11,678	5488	55,107	1300	14,110	14672	62,990
650	11,961	6079	55,847	1350	14,203	15381	63,418
700	12,221	6683	56,547	1400	14,290	16093	63,834
750	12,459	7300	57,212	1450	14,373	16810	64,239
800	12,678	7928	57,845	1500	14,449	17530	64,634
850	12,879	8568	58,451				

anharmonischen Oberschwingungen und ihre gegenseitige Wechselwirkung, nicht aber den Streckungseffekt, die Wechselwirkung zwischen Rotation und

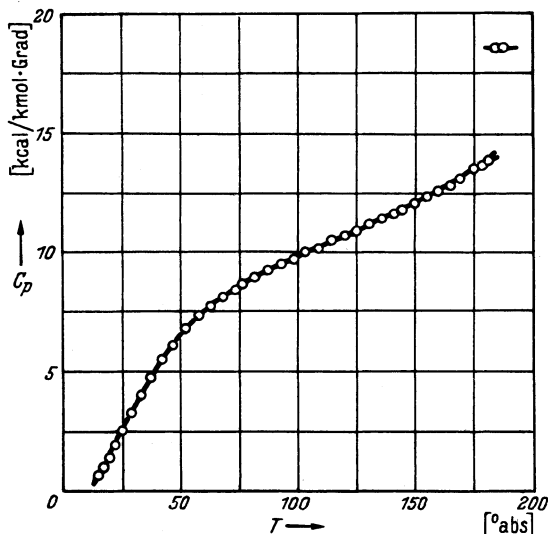


Abb. 29. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des kondensierten Stickoxyduls in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur nach den kalorimetrischen Messungen von BLUE und GIAUQUE. Schmelztemperatur  $182,26^\circ$ , normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.])  $184,59^\circ$  abs.

Oszillation und — unwahrscheinliche — thermisch anregbare Elektronenenergien berücksichtigen. In Tabelle 59 sind die Ergebnisse KASSELLs für die spezifische Wärme  $C_p$ , die Enthalpie  $H$  und die reduzierte freie Enthalpie  $-(G-U_0)/T$ , einschließlich Kernspinanteil wiedergegeben; um diesen für kalorische Rechnungen zu eliminieren, hat man zu  $-(G-U_0)/T R \cdot \ln 9 = 4,366$  zu addieren.

Die Entropie hat KASSEL nicht tabelliert, sondern lediglich eine Standardentropie von  $56,941$  angegeben, die nach Abzug von  $R \cdot \ln 9 = 4,366$  für den Kernspinanteil eine virtuelle Standardentropie  $S_{298,1} = 52,575$  [kcal/kmol·Grad] ergibt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der von BADGER und WOO<sup>1</sup> angegebenen Zahl  $52,58$  und dem Wert  $52,581$  von BLUE und GIAUQUE<sup>2</sup>,

die die Siedepunktentropie  $S_{184,59}$  zu  $47,36$  [kcal/kmol·Grad] errechnet haben. Dagegen haben CLUSIUS, HILLER und VAUGHEN<sup>3</sup>  $S_{298,1} = 49,78$  mit einem unzutreffenden Zahlenwert für das Trägheitsmoment und einer Symmetriezahl  $s=2$  statt  $s=1$  erhalten; mit diesen Zahlenwerten erhielten sie für die chemische Konstante  $j' + 0,68$  statt  $+1,318$ <sup>4</sup> (vgl. Tabelle 34).

<sup>1</sup> R. M. BADGER and SHO CHOW WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

<sup>2</sup> R. W. BLUE and W. F. GIAUQUE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 991.

<sup>3</sup> K. CLUSIUS, K. HILLER u. J. V. VAUGHEN: Z. physik. Chem. (B) Bd. 8 (1929) S. 427.

<sup>4</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 39 (1933) S. 895.

Nachdem die kalorimetrische Untersuchung des kondensierten  $N_2O$  durch EUCKEN und HAUCK<sup>1</sup> sowie CLUSIUS, HILLER und VAUGHEN<sup>2</sup> einen verschiedenen Verlauf der  $C_p, T$ -Kurve ergeben hatte, haben BLUE und GIAUQUE<sup>3</sup> neue sorgfältige Messungen unternommen; durch graphische logarithmische Integration der  $C_p, T$ -Kurve (Abb. 29) erhielten diese Autoren gemäß der Aufstellung in Tabelle 60 eine Siedepunktsentropie von 47,36 und eine Standardentropie von  $S_{298,1} = 51,44$  [kcal/kmol · Grad], die um 1,14 Einheiten kleiner ist als der statistische Wert. Diese Differenz wird, wie beim  $CO, H_2O$  usw. auf die unregelmäßige Lagerung der Moleküle im kristallinen Kondensat (N—N—O oder O—N—N) zurückgeführt, die nach PAULING<sup>4</sup> eine maximale Entropieänderung um  $R \cdot \ln 2 = 1,377$  ergibt.

Tabelle 60. Ermittlung der Standardentropie des  $N_2O$  aus den kalorimetrischen Messungen am Kondensat von BLUE und GIAUQUE [kcal/kmol · Grad].

0° bis 14°, extrapoliert mit $D(127/T)$ . . . . .	0,214
14° bis 182,6°, graphisch . . . . .	16,792
Schmelzentropie 1563,0 kcal/182,26° . . . . .	8,576
182,26° bis 184,59°, graphisch . . . . .	0,223
Verdampfungsentropie 3958 kcal/184,59° . . . . .	21,442
Berthelot-Korrektion auf idealen Gaszustand . . . . .	0,110
184,59° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	4,080
Standardentropie $S_{298,1}$ bei $p=1$ [Atm.] [kcal/kmol · Grad] . . . . .	51,44

Für die spezifische Wärme  $C_p$  liegen bei höheren Temperaturen Messungen von EUCKEN und v. LÜDE<sup>5</sup> nach dem LUMMER-PRINGSHEIMSchen Expansionsverfahren vor, die außer beim höchsten Meßpunkt ( $T=389,5^\circ$  abs) mit den von KASSEL berechneten Zahlenwerten der Tabelle 59 innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von 0,5% übereinstimmen; die geringe Abweichung von 0,12 [kcal/kmol · Grad] beruht vielleicht auf Meßschwankungen infolge der geringen Gasdichte, wie sie später von EUCKEN und MÜCKE<sup>6</sup> durch Einführung höherer Drucke behoben wurden.

Die für runde °C-Temperaturen berechnete Tabelle 104 wurde mittels PLANCKSchen Funktionen und  $\Theta$ -Werten nach Tabelle 33 ermittelt; die Umrechnung auf den realen Gaszustand kann mit Hilfe der BERTHELOTSchen Gleichung nach Tabelle 94 erfolgen.

## 10. Zyanwasserstoff.

§ 42. Das gestreckte Zyanwasserstoffmolekül kann in zwei Formen, der Isotripleform  $H-N=C$  und der Normalform  $H-C=N$  vorkommen, von der die zweite mit 95,5% überwiegen dürfte. Das Trägheitsmoment ist von BADGER und BINDER<sup>7</sup> zu  $J=18,79 \cdot 10^{-40}$ , von CHOI und BARKER<sup>8</sup> zu  $J=18,68 \cdot 10^{-40}$  [ $g \cdot cm^2$ ] bestimmt worden. Weitere Spektraluntersuchungen rühren von BRACKETT und LIDDEL<sup>9</sup> her; eine zusammenfassende Besprechung findet man bei MECKE<sup>10</sup>. Danach wird die Schwingungsenergie von  $3N-5=4$  Freiheitsgraden durch die charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1=\Theta_2=1020^\circ$ ,  $\Theta_3=2990^\circ$  und  $\Theta_4=4710^\circ$  wiedergegeben.

<sup>1</sup> A. EUCKEN u. F. HAUCK: Z. physik. Chem. Bd. 134 (1926) S. 161.

<sup>2</sup> Siehe Fußnote 3 S. 96.

<sup>3</sup> Siehe Fußnote 2 S. 96. Vgl. auch A. EUCKEN u. H. VEITH: Z. physik. Chem. (B) Bd. 35 (1937) S. 463.

<sup>4</sup> L. PAULING: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 2680.

<sup>5</sup> A. EUCKEN u. K. v. LÜDE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.

<sup>6</sup> A. EUCKEN u. O. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 18 (1932) S. 167.

<sup>7</sup> R. M. BADGER and J. L. BINDER: Physic. Rev. Bd. 37 (1931) S. 800.

<sup>8</sup> K. N. CHOI and E. F. BARKER: Physic. Rev. Bd. 42 (1932) S. 777.

<sup>9</sup> F. S. BRACKETT and U. LIDDEL: Smithsonian Inst. Bd. 85 (1931) Nr. 5.

<sup>10</sup> R. MECKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 16 (1932) S. 421.

Die absolute Entropie haben BADGER und WOO<sup>1</sup> mit der Symmetriezahl  $s = 1$  berechnet; danach ist die virtuelle Standardentropie  $S_{298,1} = 48,23$  um einen

Tabelle 61. Enthalpie  $H - U_0$  [ $10^3$  kcal/kmol] und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol · Grad] des HCN nach GORDON.

$T^\circ$ abs	$H - U_0$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$ abs	$H - U_0$	$-(G - U_0)/T$
250	1,807	39,537	800	7,314	48,913
298,1	2,210	40,824	900	8,469	50,005
300	2,225	40,871	1000	9,658	51,010
350	2,666	42,029	1200	12,12	52,811
400	3,127	43,060	1400	14,69	54,399
500	4,099	44,846	1600	17,34	55,823
600	5,125	46,371	1800	20,06	57,117
700	6,199	47,712	2000	22,83	58,306

Kernspinanteil von  $R \cdot \ln 9 = 3,56$  kleiner als die Gesamtentropie  $S_{298,1} = 51,79$  [kcal/kmol · Grad]. Dieser statistische Entropiewert (nach GORDON genauer  $S_{298,1} = 48,238$ ) steht in guter Übereinstimmung mit dem Zahlenwert  $S_{298,1} = 48,294$ , den GORDON<sup>2</sup> aus thermisch untersuchten Reaktionsgleichgewichten

und Dampfdrucken abgeleitet hat. Für die Enthalpie  $H - U_0$  und die reduzierte freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  hat GORDON die Tabelle 61 ausgerechnet.

## 11. Schwefelkohlenstoff.

§ 43. Die vier Grundschwingungen des gestreckten Schwefelkohlenstoffmoleküls werden nach DENNISON und WRIGHT<sup>3</sup> durch die charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = \Theta_2 = 568,2^\circ$ ,  $\Theta_3 = 938,7^\circ$  und  $\Theta_4 = 2194^\circ$  wiedergegeben, während das Trägheitsmoment nach CROSS<sup>4</sup> und SANDERSON<sup>5</sup>  $J = 247 \cdot 10^{-40}$  [g · cm<sup>2</sup>] beträgt (vgl. Tabelle 33). Mit diesen Daten hat CROSS<sup>4</sup> unter Vernachlässigung der unbekanntenen Wechselwirkungen, anharmonischen Oberschwingungen und der Fermi-Entartung die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und die reduzierte freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  des Schwefelkohlenstoffs berechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 62 wiedergegeben.

Tabelle 62. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  [kcal/kmol · Grad] des Schwefelkohlenstoffdampfes im idealen Gaszustand nach CROSS.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$
298,1	10,91	56,84	48,28	1100	14,15	73,50	61,63
400	11,85	60,19	50,90	1200	14,26	74,74	62,67
500	12,52	62,91	53,04	1300	14,35	75,89	63,65
600	13,00	65,24	54,89	1400	14,42	76,96	64,57
700	13,37	67,27	56,51	1500	14,48	77,97	65,44
800	13,65	69,08	57,97	1600	14,53	78,91	66,25
900	13,86	70,70	59,30	1700	14,57	79,79	67,02
1000	14,02	72,16	60,51	1800	14,61	80,61	67,75

Neuere zuverlässige Messungen der spezifischen Wärme des gasförmigen  $\text{H}_2\text{S}$ , mit denen man diese Berechnungen vergleichen könnte, scheinen nicht vorzuliegen, dagegen haben BROWN und MANOV<sup>6</sup> die spezifische Wärme, Schmelz-

<sup>1</sup> R. M. BADGER and SHO-CHOO-WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

<sup>2</sup> A. R. GORDON: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 30.

<sup>3</sup> D. M. DENNISON and N. WRIGHT: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 2077.

<sup>4</sup> P. C. CROSS: J. chem. Physics Bd. 3 (1935) S. 825.

<sup>5</sup> J. A. SANDERSON: Physic. Rev. Bd. 50 (1936) S. 209.

<sup>6</sup> O. L. I. BROWN and G. G. MANOV: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 500.



und Verdampfungswärme des kondensierten Gases von  $15^\circ$  abs an aufwärts gemessen und nach graphischer logarithmischer Integration ihrer  $C_p, T$ -Kurve (Abb. 30) gemäß der Aufstellung in Tabelle 63 eine Siedepunktsentropie  $S_{319,35} = 57,48 \pm 0,5$  erhalten, die mit dem statistischen Wert für dieselbe Siedetemperatur ( $319,35^\circ$  abs)  $57,60$  [kcal/kmol·Grad] innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt, so daß man an der Richtigkeit der statistischen Berechnung kaum zweifeln kann; diese kalorimetrische Prüfung ist im Falle des  $\text{CS}_2$  um so schwerwiegender, weil infolge der ungewöhnlich niedrigen charakteristischen Temperaturen bis zur Siedetemperatur schon ein beträchtlicher Anteil der Schwingungsentropie mit erfaßt wird.

Die Umrechnung auf den idealen Gaszustand kann man mit der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung und den kritischen Daten  $T_k = 546^\circ$ ,  $p_k = 72$  Atm. vornehmen. CROSS hat seine kalorischen Daten mit verschiedenen bekannten Gleichgewichten chemischer Reaktionen verglichen.

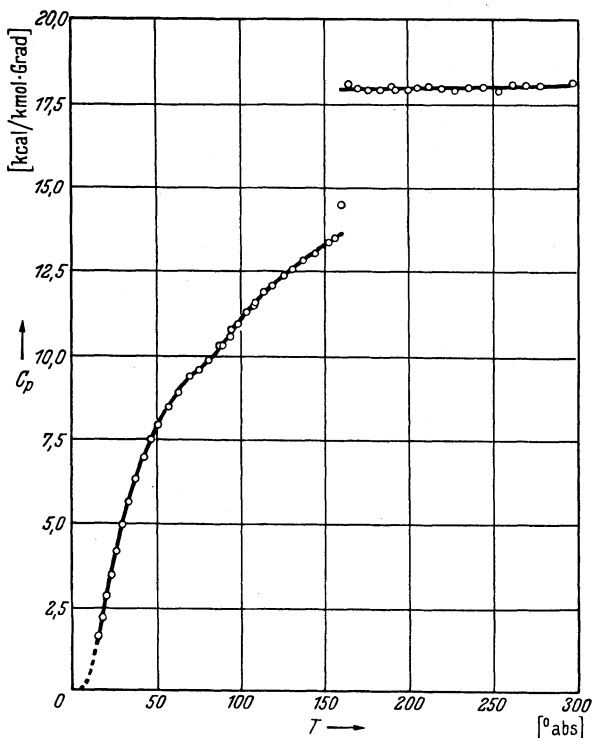


Abb. 30. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des kondensierten Schwefelkohlenstoffs in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von BROWN und MANOV. Schmelztemperatur  $161,11^\circ$ , normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.])  $319,35^\circ$  abs.

Tabelle 63. Ermittlung der Siedepunktsentropie ( $T = 319,35^\circ$  abs,  $p = 1$  [Atm.]) des Schwefelkohlenstoffs ( $\text{CS}_2$ ) im idealen Gaszustand nach BROWN und MANOV.

$0^\circ$ bis $15,05^\circ$ , extrapoliert nach DEBYE . . . . .	0,629
$15,05^\circ$ bis $161,11^\circ$ , graphisch . . . . .	17,881
Schmelzentropie $1049,9$ kcal/ $161,11^\circ$ . . . . .	6,511
$161,11^\circ$ bis $298,1^\circ$ , graphisch . . . . .	11,080
$298,1^\circ$ bis $318,39^\circ$ , graphisch, extrapoliert . . . . .	1,192
Verdampfungsentropie $84,07 \times 76,12$ kcal/ $318,39^\circ$ . . . . .	20,099
Kompressionsentropie, $R \cdot \ln (736,5/760)$ . . . . .	-0,063
$318,39^\circ$ bis $319,35^\circ$ , statistisch berechnet . . . . .	0,36
Berthelot-Korrektion für idealen Gaszustand . . . . .	0,110

Entropie bei  $T = 319,35^\circ$ ,  $p = 1$  [Atm.] [kcal/kmol·Grad] . . . . .  $57,48 \pm 0,5$

## 12. Kohlenoxysulfid.

§ 44. Das  $\text{COS}$ -Molekül ist nach den Elektronenbeugungsaufnahmen von CROSS und BROCKWAY<sup>1</sup> gestreckt und besitzt ein Trägheitsmoment von  $J = 137 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ]; seine vier Grundschwingungen entsprechen nach den spektroskopischen

<sup>1</sup> P. C. CROSS and L. O. BROCKWAY: J. chem. Physik Bd. 3 (1935) S. 821.

Untersuchungen von BARTUNEK und BARKER<sup>1</sup> charakteristischen Temperaturen von  $\Theta_1 = \Theta_2 = 746,8^\circ$ ,  $\Theta_3 = 1230,4^\circ$  und  $\Theta_4 = 2936,3^\circ$ . Mit den ein wenig abweichenden älteren Schwingungsfrequenzen nach BAILEY und CASSIE<sup>2</sup> hat CROSS<sup>3</sup> die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und die freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  berechnet; seine Zahlenwerte sind in Tabelle 64 wiedergegeben.

Tabelle 64. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , absolute virtuelle Entropie bei  $p=1$  [Atm.]  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  des Kohlenoxysulfids (COS) in [kcal/kmol · Grad] nach CROSS.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$
298,1	9,92	55,34	47,39	1100	13,68	70,98	59,81
400	10,95	58,41	49,81	1200	13,84	72,18	60,79
500	11,66	60,93	51,79	1300	13,97	73,30	61,71
600	12,21	63,11	53,50	1400	14,08	74,34	62,58
700	12,64	65,03	55,01	1500	14,17	75,31	63,40
800	12,98	66,74	56,37	1600	14,25	76,22	64,17
900	13,26	68,28	57,61	1700	14,32	77,09	64,90
1000	13,49	69,69	58,75	1800	14,38	77,91	65,60

Vergleichbare Präzisionsmessungen über die spezifische Wärme des COS scheinen nicht vorzuliegen; wohl aber läßt sich die statistisch berechnete

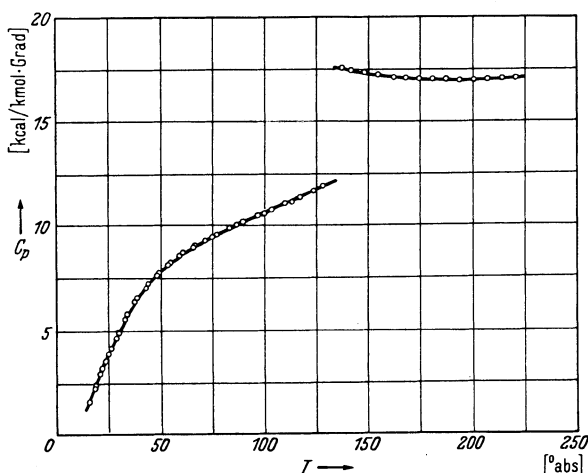


Abb. 31. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Kohlenoxysulfids in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von KEMP und GIAUQUE. Schmelztemperatur  $134,31^\circ$ , normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.])  $222,87^\circ$  abs.

Entropie bei der Siedetemperatur ( $T = 222,87^\circ$  abs) mit einem entsprechenden experimentellen Wert von KEMP und GIAUQUE<sup>4</sup> vergleichen. Diese Autoren haben kalorimetrische Untersuchungen am kondensierten COS von  $15,5^\circ$  abs an aufwärts vorgenommen; ihre  $C_p, T$ -Kurve ist in Abb. 31, ihre Berechnung der kalorimetrischen Standardentropie in Tabelle 65 wiedergegeben. Danach stimmt die berechnete Siedepunktentropie  $S_{222,87} = 52,43$  innerhalb der Fehlergrenzen mit dem statistisch ermittelten Entropiewert  $52,66$  [kcal/kmol · Grad] überein. Für die Standardtemperatur  $298,1^\circ$  abs berechnen KEMP und GIAUQUE

mit den oben erwähnten neueren Schwingungsfrequenzen einen um nur  $0,03$  [kcal/kmol · Grad] höheren Entropiewert als CROSS; danach sollte die statistische Berechnung der kalorischen Daten des Karbonsulfids als gesichert gelten.

Die Umrechnung dieser Zahlen auf den realen Gaszustand kann mit Hilfe der BERTHELOTschen Zustandsgleichung (s. § 8) und den kritischen Daten

<sup>1</sup> P. F. BARTUNEK and E. F. BARKER: *Physic. Rev.* Bd. 48 (1935) S. 516.

<sup>2</sup> C. R. BAILEY and A. B. D. CASSIE: *Proc. Roy. Soc., Lond. (A)* Bd. 140 (1933) S. 605.

<sup>3</sup> P. C. CROSS: *J. chem. Physics* Bd. 3 (1935) S. 825.

<sup>4</sup> J. D. KEMP and W. F. GIAUQUE: *J. Amer. chem. Soc.* Bd. 59 (1937) S. 79.

Tabelle 65.

Ermittlung der Standardentropie  $S_{298,1}$  [kcal/kmol · Grad] des Kohlenoxysulfids (COS) aus den kalorimetrischen Messungen von KEMP und GIAUQUE.

0° bis 15°, extrapoliert mit $D(95/T)$ . . . . .	0,55
15° bis 134,31°, graphisch . . . . .	14,96
Schmelzentropie 1129,8 kcal/134,31° . . . . .	8,41
134,31° bis 222,87°, graphisch . . . . .	8,66
Verdampfungsentropie 4423 kcal/222,87° . . . . .	19,85
Entropie des Realgases am Siedepunkt $T = 222,87^\circ$ . . . . .	$52,43 \pm 0,10$
Berthelot-Korrektion für idealen Gaszustand . . . . .	0,13
222,87° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	2,71
Standardentropie bei $5 = 298,1^\circ$ , $p = 1$ [Atm.], [kcal/kmol · Grad]	$55,27 \pm 0,10$

$T_k = 378,1^\circ$  abs,  $p_k = 61$  [Atm.] erfolgen. CROSS hat seine Zahlen an bekannten Gleichgewichtsverhältnissen chemischer Reaktionen geprüft.

### 13. Wasserdampf, Deuteriumoxyddampf.

§ 45. Die kalorischen Daten des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen können mit einiger Genauigkeit mit den charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = 2290^\circ$ ,  $\Theta_2 = 5370^\circ$  und  $\Theta_3 = 5510^\circ$  (Tabelle 33) mittels der PLANCKSchen Funktion berechnet werden; die verfeinerte Berechnung auf Grund der Zustandssumme, die nach der Analyse des Rotationsschwingungsspektrums durch MECKE, BAUMANN und FREUDENBERG<sup>1, 2, 3</sup> außer der Anharmonizität der Schwingungen besonders die hier beträchtliche Wechselwirkung zwischen Schwingungs- und Rotationsenergie zu berücksichtigen hat, wurde von GORDON und BARNES<sup>4</sup> durchgeführt; dabei wurde auch die für den Absolutwert der Entropie wichtige Existenz der  $o$ - und  $p$ -Wassermoleküle in Rechnung gesetzt, wie sie durch die Kernspins der beiden H-Atome bedingt ist. In Tabelle 66 findet man die Zahlenwerte von GORDON und BARNES für die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die

Tabelle 66. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$ , innere Energie  $(U - U_0)$  und reduzierte freie Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  des Wasserdampfes nach GORDON und BARNES in [kcal/kmol] bzw. [kcal/kmol · Grad].

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$(U - U_0) \cdot 10^{-3}$
298,1	8,000	45,101	37,179	1000	9,799	55,542	46,999	—
300	8,002	45,151	37,230	1050	9,948	56,023	47,418	—
350	8,066	46,389	38,452	1100	10,095	56,489	47,820	—
400	8,155	47,472	39,513	1150	10,240	56,941	48,206	—
450	8,260	48,439	40,452	1200	10,382	57,380	48,579	—
500	8,379	49,315	41,296	1250	10,522	57,807	48,940	—
550	8,504	50,119	42,062	1300	10,656	58,223	49,289	—
600	8,635	50,864	42,765	1400	10,914	59,022	49,956	—
650	8,771	51,561	43,415	1500	11,153	59,783	50,536	10,82
700	8,910	52,216	44,020	1750	11,67	61,54	52,03	13,17
750	9,053	52,836	44,587	2000	12,09	63,13	53,32	15,65
800	9,199	53,425	45,121	2250	12,4	64,58	54,49	18,22
850	9,347	53,987	45,627	2500	12,7	65,90	55,57	20,87
900	9,497	54,525	46,106	2750	12,9	67,12	56,56	23,58
950	9,648	55,043	46,563	3000	13,1	68,25	57,49	26,33

<sup>1</sup> R. MECKE: Z. Physik Bd. 81 (1933) S. 313.

<sup>2</sup> W. BAUMANN u. R. MECKE: Z. Physik Bd. 81 (1933) S. 445.

<sup>3</sup> K. FREUDENBERG u. R. MECKE: Z. Physik Bd. 81 (1933) S. 465.

<sup>4</sup> A. R. GORDON: J. chem. Physik Bd. 2 (1934) 65, 549.

absolute virtuelle Entropie bei  $p = 1$  (Atm.) und die freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$ ; bei  $S_{p=1}^{id}$  und  $G$  ist der Kernspinbeitrag nicht eingeschlossen, weshalb z. B. diese Entropie um  $2R \cdot \ln 2 = 2,745$  [kcal/kmol · Grad] vergrößert werden muß, wenn man diese Zahlen zusammen mit denen von GIAUQUE für  $H_2$  (Tabelle 37) benutzen will, die den Kernspinanteil enthalten.

Nach dieser Tabelle 66 beträgt die Standardentropie des Wasserdampfes  $S_{298,1}$  45,101 [kcal/kmol · Grad]; demgegenüber haben GIAUQUE und STOUT<sup>1</sup> durch graphische logarithmische Integration ihrer kalorimetrischen Messungen an Eis (Abb. 32) und Benutzung eines kritisch aus Literaturdaten gemittelten Wertes der Schmelzwärme des Eises von 1435,7 [kcal/kmol] und der Verdampfungswärme des Wassers bei 298,1° abs von 10499 [kcal/kmol] gemäß

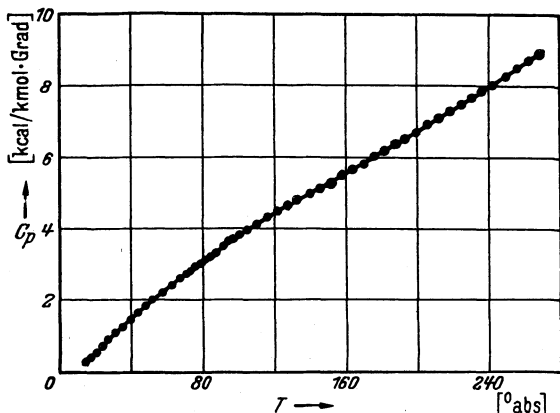


Abb. 32. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des Eises ( $H_2O$ ) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von GIAUQUE und STOUT. Schmelztemperatur 273,16°, normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.]) 373,16° abs.

der untenstehenden Aufstellung (Tabelle 67) eine Standardentropie von  $S_{298,1} = 44,28 \pm 0,05$  [kcal/kmol · Grad] ermittelt. Die Differenz des spektroskopischen und kalorimetrischen Zahlenwertes von 0,82 steht in guter Übereinstimmung mit der Größe  $R \cdot \ln \frac{6}{4} = 0,806$  [kcal/kmol · Grad], die sich nach PAULING<sup>2</sup> durch mangelnde Einstellung der Ordnung der Moleküle im Kristall bei sinkender Temperatur ergibt; es handelt sich um dieselbe Erscheinung, die bei CO und NO (S. 89 und 91) eine Diskrepanz der kalorimetrischen und spektroskopischen Standardentropie um  $R \cdot \ln 2$  verursacht. Eine andere Erklärungs-

möglichkeit besteht nach GIAUQUE und ASHLEY<sup>3</sup> darin, daß die verschiedenen Rotationszustände der *o*- und *p*-Moleküle des Wasserdampfes auch im Eis bis zu tiefsten Temperaturen erhalten bleiben; damit würde sich eine Differenz von  $\frac{3}{4}R \cdot \ln 2 = 1,03$  ergeben, die weniger gut mit dem beobachteten Unterschied 0,82 übereinstimmt und außerdem nach Messungen von MACDOUGALL und GIAUQUE<sup>4</sup> im Temperaturbereich von 0,2° (!) bis 4° abs unwahrscheinlich ist.

Tabelle 67. Kalorimetrische Ermittlung der Standardentropie des Wasserdampfes im idealen Gaszustand ( $T = 298,1^\circ$ ,  $p = 1$  [Atm.]) in [kcal/kmol · Grad] nach GIAUQUE und STOUT<sup>5</sup>.

0° bis 10°, extrapoliert durch $D(192/T)$ . . . . .	0,022
10° bis 273,10°, graphische Integration . . . . .	9,081
Schmelzentropie 1435,7 kcal/273,10° . . . . .	5,257
273,10° bis 298,10°, graphisch nach Literaturwerten . . . . .	1,580
Verdampfungsentropie 10499 kcal/298,10° . . . . .	35,220
Korrektion auf idealen Gaszustand . . . . .	0,002
Kompressionsentropie $R \cdot \ln 2,3756/760$ . . . . .	-6,886
Standardentropie $S_{298,1}$ [kcal/kmol · Grad] . . . . .	44,28 ± 0,05

<sup>1</sup> W. F. GIAUQUE and J. W. STOUT: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 1144.

<sup>2</sup> L. PAULING: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 2680.

<sup>3</sup> W. F. GIAUQUE and M. F. ASHLEY: Physic. Rev. Bd. 43 (1933) S. 81.

<sup>4</sup> D. P. MACDOUGALL and W. F. GIAUQUE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 1032.

<sup>5</sup> GIAUQUE und STOUT nehmen die absolute Eispunkttemperatur mit 273,10° an, während die z. Z. besten Messungen 273,15° bis 273,16° abs ergeben.

Eine weitere Möglichkeit, die Entropie des Wasserdampfes durch kalorimetrische Messungen bei tiefen Temperaturen zu prüfen, haben GIAUQUE und ARCHIBALD<sup>1</sup> gefunden; sie haben die  $C_p$ ,  $T$ -Kurven des  $M(OH)_2$  und des  $MgO$  von  $20^\circ$  abs an aufwärts gemessen und aus der graphisch ermittelten Entropie dieser beiden Stoffe und der Reaktionswärme der Umsetzung  $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$  (gasförmig) die absolute Entropie des Wasserdampfes berechnet. So erhielten sie eine Standardentropie von 45,10, die mit ihrem statistischen Wert  $S_{298,1} = 45,13$  bestens übereinstimmt und eine der eindrucksvollsten Bestätigungen des NERNSTschen Wärmesatzes bildet.

Für kein anderes Gas liegen derartig viele Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme und der Enthalpie vor wie für den technisch so wichtigen Wasserdampf; nach WE. KOCH<sup>2</sup>, der die neuesten Ergebnisse auf diesem Gebiet kritisch verarbeitet hat, stimmen die auf  $p = 0$  [Atm.] extrapolierten Meßwerte innerhalb der hier besonders geringen Fehlergrenzen völlig mit den spektroskopischen Zahlen überein, und soweit in seinen technischen Tabellen scheinbare Abweichungen auftreten, beruhen diese auf der Einführung einer möglichst einfachen kalorischen Zustandsgleichung.

Zum praktischen Gebrauch wurde die Tabelle 105 für runde  $^\circ C$ -Temperaturen mittels graphischer Interpolation der BARNESschen Angaben gewonnen; die Entropiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ C$  folgte aus der virtuellen Entropie durch Subtraktion von  $S_{273} = 44,35$ . Die Umrechnung vom idealen auf den realen Gaszustand kann nach den Angaben des § 14 erfolgen. Bei höheren Temperaturen zerfällt der Wasserdampf in  $H_2$ ,  $O_2$  und  $OH$ , und durch den Energiebedarf dieser Dissoziationen kann die eigentliche spezifische Wärme bei  $p = 1$  [Atm.] z. B. um das Fünzfzigfache übertroffen werden. Eingehendere Angaben darüber findet man in § 63 und 64 und Tabelle 87 und 89.

Die kalorischen Daten des schweren Wasserdampfes können mit den charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = 1690^\circ$ ,  $\Theta_2 = \Theta_3 = 3910^\circ$  (Tabelle 33), den von LONG und KEMP<sup>3</sup> auf  $J_1 = 1,790 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_2 = 3,812 \cdot 10^{-40}$  und  $J_3 = 5,752 \cdot 10^{-40}$  [ $g \cdot cm^2$ ] geschätzten Trägheitsmomenten und der Symmetriezahl  $s = 2$  berechnet werden; damit erhält man eine virtuelle Standardentropie des  $D_2O$ -Dampfes von  $S_{298,1} = 47,46$  [kcal/kmol · Grad]. Aus eigenen kalorimetrischen Messungen am kondensierten  $D_2O$  und aus der von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ<sup>4</sup> zu 630,9 [kcal/kmol] bei  $273^\circ$  bestimmten Sublimationswärme des schweren Eises berechnen LONG und KEMP<sup>2</sup> eine kalorimetrische Entropie des  $D_2O$ -Dampfes bei  $273^\circ$  von  $S_{273} = 45,89$ , während man statistisch  $S_{273} = 46,66$  errechnet. Die Differenz von 0,77 stimmt wiederum befriedigend mit dem PAULINGSchen Wert  $R \cdot \ln \frac{6}{4} = 0,806$  für mangelnde Ordnung der Gitterbausteine überein, während das Fortbestehen der  $o$ - und  $p$ -Moleküle im schweren Eis nur eine Differenz von  $\frac{R}{3} \ln 2 = 0,459$  gegenüber  $\frac{3}{4} R \cdot \ln 2 = 1,03$  beim gewöhnlichen Eis ergeben würde. Somit zeigen die Berechnungen und Messungen an schwerem Wasser eindeutig, daß die Diskrepanz zwischen statistischer und kalorimetrischer Standardentropie auf mangelnder Ordnung der Moleküle im Kristallgitter beruht und mit 0,806 [kcal/kmol · Grad] anzusetzen ist.

<sup>1</sup> W. F. GIAUQUE and R. C. ARCHIBALD: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 561.

<sup>2</sup> WE. KOCH: VDI-Wasserdampf Tafeln, Berlin 1937 und nach mündlicher Mitteilung.

<sup>3</sup> E. A. LONG and J. D. KEMP: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 1829.

<sup>4</sup> E. BARTHOLOMÉ u. K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 28 (1935) S. 167.

### 14. Schwefelwasserstoff.

§ 46. Durch die spektroskopischen Untersuchungen von CROSS<sup>1</sup> sind die Molekülkonstanten des Schwefelwasserstoffs sicher bekannt; das dreieckförmige H<sub>2</sub>S-Molekül besitzt danach drei Hauptträgheitsmomente von  $J_1 = 2,667 \cdot 10^{-40}$   $J_2 = 3,076 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_3 = 5,845 \cdot 10^{-40}$  [ $g \cdot cm^2$ ], eine Symmetriezahl  $s = 2$  (vgl. Tabelle 34) und drei Grundschnwingungen entsprechend charakteristischen Temperaturen von  $\Theta_1 = 1810^\circ$  und  $\Theta_2 = \Theta_3 = 3750^\circ$  (vgl. Tabelle 33).

Mit diesen Molekülkonstanten hat CROSS<sup>2</sup> die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{id}$  und die reduzierte freie Enthalpie  $-(G-U_0)/T$  von H<sub>2</sub>S als harmonischem Oszillator berechnet (Tabelle 68); als Standardentropie ergibt sich  $S_{298,1} = 49,151$  [kcal/kmol · Grad], ausschließlich des Kernspinanteiles von 2,754 Einheiten.

Die Siedepunktentropie des H<sub>2</sub>S wird abzüglich des Kernspinbeitrages von  $R \cdot \ln 4$  von CROSS<sup>2</sup> zu 46,44, von CLUSIUS und FRANK<sup>3</sup> zu 46,42 [kcal/kmol · Grad] berechnet; die kalorimetrische Untersuchung des kondensierten H<sub>2</sub>S, der drei verschiedene feste Phasen besitzt, ist von CLUSIUS<sup>4</sup> einerseits und GIAUQUE und BLUE<sup>5</sup> andererseits durchgeführt worden; in Tabelle 69 geben wir die kalorimetrische Ermittlung der Siedepunktentropie durch CLUSIUS und FRANK<sup>3</sup> wieder, die  $S_{212,7} = 46,33$  als Bestätigung des statistischen Wertes 46,42 ergeben

Tabelle 68. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , absolute Entropie ausschließlich Kernspinanteil  $S_{p=1}^{id}$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G-U_0)/T$  des Schwefelwasserstoffs (H<sub>2</sub>S) im idealen Gaszustand nach Cross. Alle Zahlen in [kcal/kmol · Grad].

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{id}$	$-(G-U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{id}$	$-(G-U_0)/T$
212,77	7,978	46,441	38,489	1000	10,85	60,25	51,24
298,1	8,121	49,151	41,174	1100	11,17	61,30	52,11
400	8,43	51,58	43,53	1200	11,46	62,29	52,92
500	8,81	53,50	45,34	1300	11,72	63,22	53,67
600	9,23	55,14	46,83	1400	11,94	64,09	54,39
700	9,67	56,60	48,13	1500	12,13	64,92	55,06
800	10,09	57,92	49,27	1600	12,30	65,71	55,70
900	10,49	59,13	50,30	1700	12,45	66,46	56,31
				1800	12,58	67,17	56,90

Tabelle 69. Kalorimetrische Ermittlung der Siedepunktentropie des Schwefelwasserstoffs (H<sub>2</sub>S) [kcal/kmol · Grad] nach CLUSIUS und FRANK.

0° bis 103,6°, graphisch, unterhalb von 12° abs mit	
$D(124/T)$ extrapoliert . . . . .	8,004
Umwandlungsentropie III—II bei 103,6° . . . . .	3,495
103,6° bis 126,2°, graphisch . . . . .	2,458
Umwandlungsentropie II—I bei 126,2° . . . . .	0,861
126,2° bis 187,6°, graphisch . . . . .	5,403
Schmelzentropie bei 187,6° . . . . .	3,029
187,6° bis 188,7°, graphisch . . . . .	0,094
Verdampfungsentropie bei 188,7° und $p = 187,0$ mm Hg	24,779
Kompressionsentropie von 187,0 auf 760,0 mm Hg .	-2,785
188,7° bis 212,7°, statistisch . . . . .	0,953
Korrektion auf idealen Gaszustand . . . . .	0,040
Siedepunktentropie $T = 212,7^\circ$ , $p = 1$ [Atm.] . . . .	46,33 ± 0,10

<sup>1</sup> P. C. CROSS: Physic. Rev. Bd. 46 (1934) S. 536; Bd. 47 (1935) S. 7.

<sup>2</sup> P. C. CROSS: J. chem. Physics Bd. 3 (1935) S. 168.

<sup>3</sup> K. CLUSIUS u. A. FRANK: Z. physik. Chem. (B) Bd. 34 (1936) S. 420.

<sup>4</sup> K. CLUSIUS: Götting. Nachr. Bd. 32 (1933) S. 171.

<sup>5</sup> W. F. GIAUQUE and R. W. BLUE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 831.

hat. Mit den angegebenen Konstanten wurde die Tabelle 107 für runde °C-Temperaturen berechnet.

Die Umrechnung auf den realen Gaszustand erfolgt mangels genauerer Daten mit der Berthelot-Gleichung nach Tabelle 94; die Dissoziation  $\text{H}_2\text{S} = \frac{1}{3}\text{S}_2 + \text{H}_2$  wird in Tabelle 89 behandelt.

Das Ergebnis von GIAUQUE und BLUE stimmt hiermit befriedigend überein.

## 15. Schwefeldioxyd.

§ 47. Für Schwefeldioxyd ist die statistische Berechnung der kalorischen Daten von besonderer Bedeutung, weil dieses chemisch sehr aktive, als Kältemittel wichtige Gas direkte kalorimetrische Messungen erschwert und weil es keine merkliche Dissoziation zeigt. Nach den spektroskopischen Untersuchungen von IONESCU<sup>1</sup> und SMYTH<sup>2</sup> besitzt das dreieckförmige Molekül die Hauptträgheitsmomente  $J_1 = 12,3 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_2 = 73,2 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_3 = 85,5 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ] und drei Grundsicherungen der charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = 750^\circ$ ,  $\Theta_2 = 1650^\circ$  und  $\Theta_3 = 1950^\circ$ ; die Symmetriezahl ist  $s = 2$ .

Mit diesen Moleküldaten hat CROSS<sup>3</sup> die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und die reduzierte Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  je Mol  $\text{H}_2\text{S}$  berechnet; das Ergebnis, das ein konstantes Trägheitsmoment, harmonische Schwingungen und keine Art von Wechselwirkung voraussetzt, ist in Tabelle 70 wiedergegeben.

Tabelle 70. Spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , virtuelle Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$  und freie Enthalpie/Temperatur  $-(G - U_0)/T$  in [kcal/kmol · Grad] des Schwefeldioxyds ( $\text{SO}_2$ ) im idealen Gaszustand nach Cross.

$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$	$T^\circ$	$C_{p_0}$	$S_{p=1}^{\text{id}}$	$-(G - U_0)/T$
298,1	9,51	59,40	50,95	1100	13,05	74,33	63,42
400	10,35	62,32	53,49	1200	13,17	75,47	64,37
500	11,08	64,72	55,50	1300	13,27	76,53	65,27
600	11,67	66,79	57,21	1400	13,35	77,52	66,11
700	12,11	68,62	58,71	1500	13,42	78,44	66,91
800	12,44	70,26	60,05	1600	13,47	79,30	67,66
900	12,70	71,74	61,27	1700	13,52	80,12	68,37
1000	12,90	73,09	62,39	1800	13,56	80,90	69,04

Die Berechnung der Größe  $-(G - U_0)/T$  ist auch von GORDON<sup>4</sup> ausgeführt worden, der hierbei um 0,4 Einheiten kleinere Zahlenwerte erhielt.

Die für den praktischen Gebrauch bestimmte Tabelle 106 wurde mit den oben angegebenen Konstanten berechnet; die Abweichung vom idealen Gaszustand geschieht nach BERTHELOT gemäß Tabelle 94. Weitere Angaben findet man in den Kältemittel-Nomogrammen Abb. 41 und 42. Das Dissoziationsgleichgewicht  $\text{SO}_2 = \frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{O}_2$  behandelt Tabelle 89.

## 16. Phosphorwasserstoff (Phosphin).

§ 48. Das Molekül des Phosphorwasserstoffes kann angenähert als eine starre dreiseitige Pyramide mit den Hauptträgheitsmomenten  $J_1 = J_2 = 6,22 \cdot 10^{40}$ ,  $J_3 = 8,26 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ], den charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = 1420$

<sup>1</sup> TH. V. IONESCU: C. R. Acad. Sci., Paris Bd. 196 (1933) S. 1476.

<sup>2</sup> H. D. SMYTH: Physic. Rev. Bd. 44 (1933) S. 690.

<sup>3</sup> P. C. CROSS: J. chem. Physics Bd. 3 (1935) S. 824.

<sup>4</sup> A. R. GORDON: J. chem. Physics Bd. 3 (1935) S. 336.

<sup>5</sup> L. W. FUNG and E. F. BARKER: Physic. Rev. Bd. 45 (1934) S. 238.

<sup>6</sup> D. M. YOST and T. F. ANDERSON: J. chem. Physics Bd. 2 (1934) S. 624.

(einfach),  $\Theta_2 = 1610$  (doppelt),  $\Theta_3 = 3160^\circ$  (dreifach) (Tabelle 33) und der Symmetriezahl  $s = 3$  behandelt werden. Mit diesen Daten berechnet man mit Hilfe der PLANCKSchen Funktion eine Entropie des Phosphorwasserstoffs an seinem normalen Siedepunkt ( $p = 1$  [Atm.]) im idealen Gaszustand von  $S_{185,72} = 46,39$  [kcal/kmol · Grad], während die kalorimetrische Untersuchung des kondensierten Gases durch CLUSIUS und FRANK<sup>1</sup> unter Berücksichtigung zweier Umwandlungen (Tabelle 71)  $S_{185,72} = 46,39$  ergeben hat. Somit stimmen die statistisch und kalorimetrisch ermittelte virtuelle Entropie innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 71. Kalorimetrische Ermittlung der Siedepunktsentropie [kcal/kmol · Grad] des Phosphorwasserstoffs ( $\text{PH}_3$ ) nach CLUSIUS und FRANK.

0° bis 30,32° (unterhalb von 10° abs mit $D(91/T)$ extrapoliert, graphisch	2,744
Umwandlungsentropie III → II bei 30,32°	0,649
30,32° bis 88,53°, graphisch	11,612
Umwandlungsentropie II → I bei 88,53°	1,292
88,530 bis 139,66°, graphisch	5,084
Schmelzentropie bei 139,66°	1,920
139,66° bis 185,72°, graphisch	4,134
Verdampfungsentropie bei 185,72°, $p = 1$ [Atm.]	18,803
Korrektur auf idealen Gaszustand	0,157
Siedepunktsentropie, $T = 185,72^\circ$ , $p = 1$ [Atm.]	46,39 ± 0,10

Kalorimetrische Messungen am gasförmigen  $\text{PH}_3$  scheinen nicht vorzuliegen; die Umrechnung der statistisch ermittelten kalorischen Daten auf den realen Gaszustand kann mit Hilfe des von LONG und GULBRANSEN<sup>2</sup> zu  $B = 406,4 - 1,045 \cdot 10^5/T - 3,0216 \cdot 10^7/T^2 + 1,341 \cdot 10^{12}/T^4 - 2,2656 \cdot 10^{16}/T^6$  gemessenen zweiten Virialkoeffizienten nach § 18 erfolgen.

## 17. Ammoniak.

§ 49. Das Ammoniakmolekül bildet eine einfache Pyramide, deren Hauptträgheitsmomente aus dem ultraroten Rotationsspektrum von WRIGHT und RANDALL<sup>3</sup> zu  $J_1 = J_2 = 2,782 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_3 = 4,33 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ] bestimmt wurden, und dessen Oszillationsgrundfrequenzen durch die charakteristischen Temperaturen  $\Theta_1 = 1357^\circ$ ,  $\Theta_2 = \Theta_3 = 2336^\circ$  und  $\Theta_4 = \Theta_5 = 4776^\circ$  wiedergegeben werden; die ungenau bekannte sechste Schwingung haben wir in Tabelle 33 ebenfalls zu  $4776^\circ$  angenommen, während HOWARD<sup>4</sup>  $\Theta_6$  auf  $4940^\circ$  schätzt, was wegen der Langsamkeit dieser Schwingung keine Unsicherheit in der Berechnung der kalorischen Daten bedeutet. Die Symmetriezahl ist  $s = 3$ .

Mit diesen charakteristischen Temperaturen wurden die in der Tabelle 108 enthaltenen Zahlen für die spezifische Wärme  $C_{p_0}$ , die Enthalpiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ \text{C}$  sowie die Entropiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ \text{C}$  ( $p = 1$  [Atm.]), alle im idealen Gaszustand, berechnet. Entsprechend der technischen Bedeutung des  $\text{NH}_3$  als Kältemittel liegen zahlreiche Präzisionsmessungen<sup>5</sup> der spezifischen Wärme unterhalb von Zimmertemperatur vor (Tabelle 18), die in bester Übereinstimmung mit den statistisch berechneten Zahlen des Verfassers stehen. Für höhere Temperaturen als  $150^\circ \text{C}$  sind keine neueren Präzisionsmessungen bekannt geworden; doch soll auch hier (nach mündlicher Mitteilung aus einem Industriewerk) gute Übereinstimmung mit den in der Technik bekannten Meßwerten bestehen.

<sup>1</sup> K. CLUSIUS u. A. FRANK: Z. physik. Chem. (B) Bd. 34 (1936) S. 405.

<sup>2</sup> E. A. LONG and E. A. GULBRANSEN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 203.

<sup>3</sup> N. WRIGHT and H. M. RANDALL: Physic. Rev. Bd. 44 (1933) S. 391.

<sup>4</sup> J. B. HOWARD: J. chem. Physics Bd. 3 (1935) S. 207.

<sup>5</sup> N. S. OSBORNE, H. F. STIMSON, T. S. SLIGH and C. S. CRAGOE: Sci. Pap. Bur. Stand. Bd. 20 (1925) S. 65.



Die Standardentropie des  $\text{NH}_3$  beträgt, mit den oben angegebenen Molekülkonstanten berechnet<sup>1</sup>, ausschließlich dem Kernspinanteil  $R \cdot \ln 24 = 6,31$  [kcal/kmol · Grad],  $S_{298,1} = 45,91$  [kcal/kmol · Grad], einschließlich einer Mischungsentropie von 1,38 für das Auftreten zweier Molekülmodifikationen. Eine neue sorgfältige Messung der spezifischen Wärme des  $\text{NH}_3$  im flüssigen und festen Zustand bis hinab zu  $15^\circ$  abs hat in ausgezeichneter Übereinstimmung hiermit  $S_{298,1} = 45,94$  ergeben. Abb. 33 gibt die  $C_p, T$ -Kurve von OVERSTREET und GIAUQUE<sup>2</sup>, Tabelle 72 den Berechnungsgang zur kalorimetrischen Ermittlung der Standardentropie wieder. Damit ist erwiesen, daß die früher angenommene Diskrepanz zwischen der statistisch und kalorimetrisch ermittelten absolutes

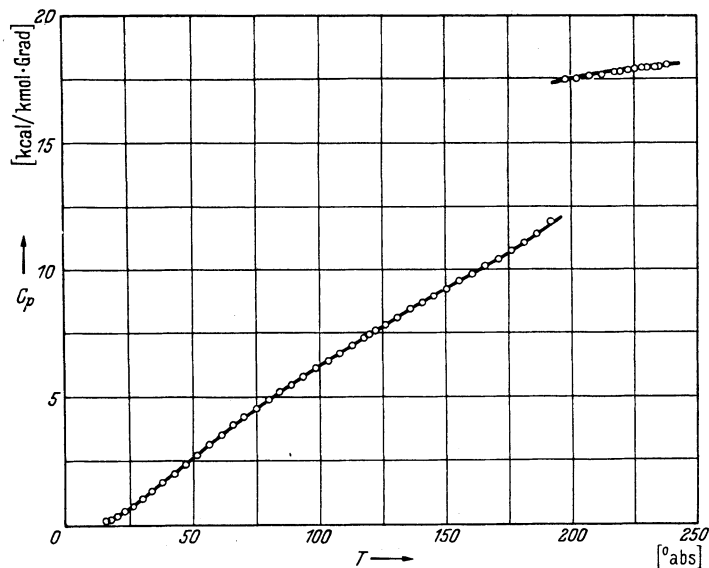


Abb. 33. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von OVERSTREET und GIAUQUE. Schmelztemperatur  $195,36^\circ$ , normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.])  $239,68^\circ$  abs.

Tabelle 72. Berechnung der Standardentropie des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ) aus den kalorimetrischen Untersuchungen am Kondensat nach OVERSTREET und GIAUQUE [kcal/kmol · Grad].

$0^\circ$ bis $15^\circ$ , extrapoliert mit $D(210/T)$ . . . . .	0,056
$15^\circ$ bis $195,36^\circ$ , graphisch . . . . .	10,16
Schmelzentropie $1351,6$ kcal/ $195,36^\circ$ . . . . .	6,919
$195,36^\circ$ bis $239,68^\circ$ , graphisch . . . . .	3,646
Verdampfungsentropie $5581$ kcal/ $239,68^\circ$ . . . . .	23,29
Berthelot-Korrektur auf idealen Gaszustand . . . . .	0,07
$239,68^\circ$ bis $298,1^\circ$ , statistisch berechnet . . . . .	1,81
Standardentropie $S_{298,1}$ [kcal/kmol · Grad], $p = 1$ [Atm.]	$45,94 \pm 0,10$

Entropie bzw. ein Unterschied in  $J'_k$  und  $J'_p$  auf Ungenauigkeiten der damals verfügbaren kalorimetrischen Beobachtungen am Kondensat zurückzuführen ist.

LEWIS und RANDALL<sup>3</sup> geben eine Formel für die freie Enthalpie der Reaktion  $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$  (gasförmig) an, die nach Einsetzen der bekannten Entropien des  $\text{N}_2$  (s. § 35) und des  $\text{H}_2$  (s. § 33) für  $\text{NH}_3$   $S_{298,1} = 46$  [kcal/kmol · Grad] ergibt, wiederum in guter Übereinstimmung mit dem statistisch errechneten Wert.

<sup>1</sup> D. P. McDUGALL: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 2074.

<sup>2</sup> R. OVERSTREET and W. F. GIAUQUE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 254.

<sup>3</sup> G. N. LEWIS and M. RANDALL: Thermodynamics, S. 557. New York 1927.

Bei der Umrechnung der kalorischen Daten des idealen Ammoniaks auf den realen Gaszustand darf man wegen der Assoziation des  $\text{NH}_3$  nicht die BERTHELOTSche Gleichung anwenden; eingehende Angaben darüber findet man in § 13, Tabelle 18, Abb. 6.

Das Reaktionsgleichgewicht  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{NH}_3$  ist ausführlich in § 65 und Abb. 41 behandelt.

## 18. Azetylen.

§ 50. Das Azetylen besteht, wie sein Ultrarotspektrum<sup>1</sup> lehrt, aus gestreckten Molekülen mit einem Trägheitsmoment  $J = 23,509 \cdot 10^{-40} [\text{g} \cdot \text{cm}^2]^2$  und besitzt  $3N - 5 = 7$  Schwingungsfreiheitsgrade, die von HEDFELD und MECKE<sup>3</sup> untersucht worden sind. Nach EUCKEN und PARTS<sup>4</sup> setzt man  $\Theta_1 = \Theta_2 = 859^\circ$ ,  $\Theta_3 = \Theta_4 = 1044^\circ$ ,  $\Theta_5 = 2828^\circ$ ,  $\Theta_6 = 4693^\circ$  und  $\Theta_7 = 4826^\circ$ ; mit diesen Werten haben EUCKEN und BERTRAM<sup>5</sup> nebenstehende Werte für die spezifische Wärme  $C_{v\infty}$  bei höheren Temperaturen berechnet.

Tabelle 73a.  
Spezifische Wärme  $C_{v\infty}$  [kcal/kmol · Grad] des  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  
berechnet von EUCKEN und BERTRAM.

$t^\circ \text{C}$	0	50	100	150	200	250	300
$C_{v\infty}$	8,15	9,04	9,78	10,37	10,89	11,34	11,73

Dieselben Autoren haben folgenden Vergleich der kalorimetrischen Meßergebnisse am  $\text{C}_2\text{H}_2$  nach dem Strömungsverfahren von HEUSE<sup>6</sup>, zwei Meßpunkte von RUEDY<sup>7</sup> und SCHWEIKERT<sup>8</sup> und nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren von ihnen selbst mit den statistischen Zahlen durchgeführt.

Tabelle 73b.  
Vergleich von kalorimetrisch gemessenen und  
statistisch berechneten spezifischen Wärmen  
 $C_{p_0}$  des  $\text{C}_2\text{H}_2$  nach EUCKEN und BERTRAM.

$T^\circ \text{abs}$	Gemessen	Berechnet	Autoren
173	7,86	7,997	EUCKEN und BERTRAM
199	8,39	8,555	EUCKEN und BERTRAM
202	8,86	8,62	HEUSE
279	9,59	10,257	EUCKEN und BERTRAM
290	10,36	10,46	RUEDY
291	10,36	10,48	HEUSE
293	10,41	10,31	SCHWEIKERT

Die Umrechnung der gemessenen  $C_p$ -,  $C_v$ - und  $C_p/C_v$ -Werte auf den idealen Gaszustand nahmen EUCKEN und BERTRAM unter Benutzung von Werten für den zweiten Virialkoeffizienten  $B$  vor, die K. SCHAEFFER in ihrem Institut gemessen hatte.

Die virtuelle Standardentropie des  $\text{C}_2\text{H}_2$  haben BADGER und WOO<sup>9</sup> zu 48,00 [kcal/kmol · Grad] berechnet,

wozu als Kernspinanteil der absoluten Entropie  $R \cdot \ln 4 = 2,754$  Einheiten hinzutreten würden; zu diesem Zahlenwert tragen nur die 5 langsamsten Schwingungen merklich bei, die in Übereinstimmung mit EUCKEN und PARTS<sup>4</sup> zu  $\Theta_1 = \Theta_2 = 890^\circ$ ,  $\Theta_3 = \Theta_4 = 1043^\circ$  und  $\Theta_5 = 2830^\circ$  angenommen wurden. Dagegen haben MAYER, BRUNAUER und MAYER<sup>10</sup>  $S_{298,1} = 47,2$  [kcal/kmol · Grad] berechnet.

<sup>1</sup> CL. SCHAEFFER u. F. MATOSSO: Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930.

<sup>2</sup> A. LEVIN and C. F. MEYER: J. opt. Soc. Amer. Bd. 16 (1928) S. 137.

<sup>3</sup> H. HEDFELD u. R. MECKE: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 151. R. MECKE: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 173.

<sup>4</sup> A. EUCKEN u. A. PARTS: Götting. Nachr. 1932, S. 274.

<sup>5</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>6</sup> W. HEUSE: Ann. Physik Bd. 59 (1932) S. 86.

<sup>7</sup> R. RUEDY: Canad. J. Res. Bd. 7 (1932) S. 328.

<sup>8</sup> G. SCHWEIKERT: Ann. Physik Bd. 48 (1915) S. 593.

<sup>9</sup> R. M. BADGER and SHO-CHOW-WOO: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 3523.

<sup>10</sup> J. E. MAYER, S. BRUNAUER and M. G. MAYER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 37.

Die für den praktischen Gebrauch bestimmte Tabelle 110 der kalorischen Daten des  $C_2H_2$  haben JUSTI und LÜDER<sup>1</sup> mit denselben charakteristischen Temperaturen wie EUCKEN und PARTS für runde °C-Temperaturen berechnet.

### 19. Methan.

§ 51. Das Methanmolekül kann nach den Raman-Spektrumaufnahmen von DICKINSON, DILLON und RASETTI<sup>2</sup> als reguläres, starres Tetraeder mit einem mittleren Trägheitsmoment  $\bar{J} = 5,30 \cdot 10^{-40}$  [g · cm<sup>2</sup>] betrachtet werden; der Kernspin seiner H-Atome verursacht, ähnlich wie beim H<sub>2</sub>-Molekül, das Auftreten verschiedener Molekülmodifikationen, von denen bei höheren Temperaturen  $2/16 = 12,5\%$  einfache,  $9/16 = 56,2\%$  dreifache und  $5/16 = 31,2\%$  fünffache Spektrallinien verursachen. Die  $3N - 6 = 9$  Grundschwingungen setzen EUCKEN und PARTS<sup>3</sup> mit  $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = 1870^\circ$ ,  $\Theta_4 = \Theta_5 = 2170^\circ$ ,  $\Theta_6 = \Theta_7 = \Theta_8 = 4320^\circ$  und  $\Theta_9 = 4400^\circ$  an (Tabelle 33). Eine genauere Berechnung der spezifischen Wärme und der absoluten Entropie, einschließlich des Kernspinanteils  $4 \cdot R \cdot \ln 2$  der 4 Wasserstoffatome, rührt von GORDON und BARNES<sup>4</sup> her (Tabelle 74).

Tabelle 74. Spezifische Wärme  $C_p$ , und absolute Entropie  $S_{p=1}^{\text{id}}$ , einschließlich Kernspinanteil  $4 \cdot R \cdot \ln 2 = 5,51$  des CH<sub>4</sub> nach GORDON und BARNES. Alle Zahlen in [kcal/kmol · Grad].

$T^\circ \text{ abs}$	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$S_{p=1}^{\text{id}}$	50,01	52,61	54,93	57,07	59,09	60,99	62,81	64,53	66,17	67,74
$C_p$	8,54	9,71	11,09	12,46	13,71	14,87	15,90	16,83	17,67	18,45

Die für den praktischen Gebrauch bestimmte Tabelle 109 der kalorischen Daten des CH<sub>4</sub> ist durch graphische Interpolation bzw. Integration dieser Werte von GORDON und BARNES gewonnen.

In der folgenden Tabelle 75a vergleichen EUCKEN und PARTS<sup>3</sup> diese statistischen Werte mit den Meßergebnissen von EUCKEN und v. LÜDE<sup>5</sup> nach dem LUMMER - PRINGSHEIMschen Expansionsverfahren und denen von HEUSE<sup>6</sup> nach dem Strömungsverfahren; die Meßwerte streuen danach gleichmäßig um die berechnete  $C_p$ ,  $T$ -Kurve. Weniger genau sind die ebenfalls übereinstimmenden Meßwerte nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren<sup>7</sup>.

Die absolute Entropie des CH<sub>4</sub> wurde von GIAUQUE, BLUE und OVERSTREET<sup>8</sup> unter Vernachlässigung der Schwingungsentropie und ausschließlich des Kernspinanteils  $R \cdot \ln 16 = 5,51$  zu  $S_{298,1} = 44,35$  [kcal/kmol · Grad]

Tabelle 75a. Vergleich der statistisch berechneten und kalorimetrisch gemessenen Molwärmern  $C_p$ , [kcal/kmol · Grad] des Methans (CH<sub>4</sub>) im idealen Gaszustand nach EUCKEN und PARTS.

$t^\circ \text{ C}$	Beobachtet	Berechnet	Gemessen von
-70	7,99	7,99	HEUSE
-55	8,02	8,05	
-30	8,09	8,15	
+5	8,39	8,38	EUCKEN und v. LÜDE
+15	8,48	8,45	
+24,5	8,570	8,530	
+124,7	9,930	9,683	
+208,0	11,291	10,860	

<sup>1</sup> E. JUSTI u. H. LÜDER: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209.

<sup>2</sup> R. G. DICKINSON, R. T. DILLON and F. RASETTI: Physic. Rev. Bd. 34 (1929) S. 582. Vgl. auch E. TELLER: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9 II, S. 134. Leipzig 1934.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. A. PARTS: Götting. Nachr. 1932, S. 274.

<sup>4</sup> A. R. GORDON and C. BARNES: J. physic. Chem. Bd. 36 (1932) S. 2601.

<sup>5</sup> A. EUCKEN u. K. v. LÜDE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 5 (1929) S. 413.

<sup>6</sup> W. HEUSE: Ann. Physik. Bd. 59 (1919) S. 86.

<sup>7</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>8</sup> W. F. GIAUQUE, R. W. BLUE and R. OVERSTREET: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 196.

berechnet, während VILLARS<sup>1</sup>  $S_{298,1} = 44,62$  einschließlich der Schwingungsentropie von  $S_{osz} = 0,11$  fand. Daraufhin hat McDUGALL<sup>2</sup> die Rechnung durch gliedweise Summation ohne Vereinfachungen nachgeprüft und  $S_{298,1} = 44,46$  gefunden, in exakter Übereinstimmung mit GIAUQUE, BLUE und OVERSTREET, falls man zu deren oben mitgeteilten Wert die Schwingungsentropie von 0,11 Einheiten hinzufügt; bei allen diesen Berechnungen wird

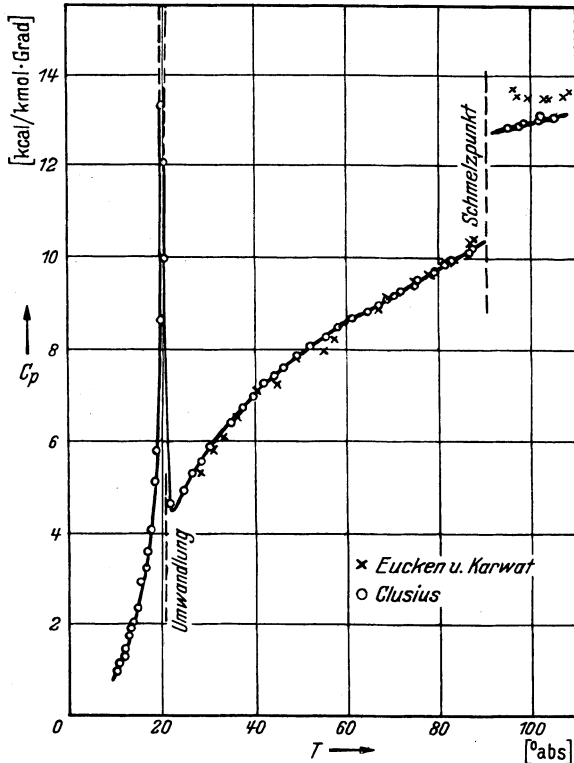


Abb. 34. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Methans in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von CLUSIUS, EUCKEN und KARWAT.

das Auftreten der drei Molekülmodifikationen durch eine Mischungsentropie  $S_{mix} = 1,89$  Einheiten berücksichtigt.

Dieser Wert für die Standardentropie steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem kalorimetrischen Wert, den GIAUQUE und Mitarbeiter aus den CLUSIUSschen<sup>3</sup> Messungen am kondensierten  $CH_4$  (Abb. 34), den Dampfdruckmessungen von HENNING, STOCK und KUSS<sup>4</sup> bzw. KEYES, TAYLOR und SMITH<sup>5</sup> zu 44,3 [kcal/kmol · Grad] errechnet haben.

Zu demselben Ergebnis sind FRANK und CLUSIUS<sup>6</sup> gelangt, die unter sorgfältiger Berücksichtigung und Diskussion der Umwandlungsentropie bei 20° abs von 15,6<sub>6</sub> [kcal/kmol · Grad] eine Siedepunktentropie des idealen Methangases von 36,53<sub>1</sub> ermittelten, der sie eine entsprechende statistische Entropie von 36,61<sub>6</sub> [kcal/kmol · Grad] gegenüberstellen. Die Einzelheiten der kalorimetrischen Berechnung sind in Tabelle 75 b wiedergegeben.

Tabelle 75 b. Kalorimetrische Ermittlung der Siedepunktentropie des Methans im idealen Gaszustand nach FRANCK und CLUSIUS.

0° bis 90,6° abs, graphisch . . . . .	13,65 <sub>6</sub>
Schmelzentropie 22,41 <sub>4</sub> /90,6 . . . . .	2,47 <sub>4</sub>
90,6° bis 99,54°, graphisch . . . . .	1,20 <sub>3</sub>
Verdampfungsentropie 2036/99,54 . . . . .	20,45 <sub>2</sub>
Kompressionsentropie 246,13 → 760 mm Hg . . . . .	-2,23 <sub>9</sub>
99,54° bis 11,5°, statistisch . . . . .	0,900
Berthelot-Korrektion für Idealzustand . . . . .	0,08
Siedepunktentropie des $CH_4$ . . . . .	36,53 ± 0,1 [kcal/kmol · Grad]

<sup>1</sup> D. S. VILLARS: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 1565.

<sup>2</sup> D. P. McDUGALL: Physic. Rev. Bd. 38 (1931) S. 2074.

<sup>3</sup> K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 3 (1929) S. 41.

<sup>4</sup> A. STOCK, F. HENNING u. A. KUSS: Chem. Ber. Bd. 54 (1921) S. 1119.

<sup>5</sup> F. G. KEYES, R. S. TAYLOR and L. B. SMITH: J. Math. Phys. Massach. Inst. Techn. Bd. 1 (1922) S. 191.

<sup>6</sup> A. FRANK u. K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 36 (1937) S. 291.

Die Umrechnung der statistisch gewonnenen Zahlenwerte auf den realen Gaszustand darf nur bei kleinen Drucken mit der BERTHELOTschen Gleichung erfolgen; da der kritische Koeffizient  $s$  des  $\text{CH}_4$  mit 3,29 (Tabelle 5) vom Sollwert 3,55 etwas abweicht, verwendet man für höhere Drucke genauer die in § 18 und Abb. 6 dargestellte Zustandsgleichung des Methans.

## 20. Äthylen.

§ 52. Dem Äthylen kommen als nichtgestrecktem, sechsatomigem ( $N=6$ ) Molekül  $3N-6=12$  oszillatorische Freiheitsgrade zu, die nach BONNER<sup>1</sup> durch die Grundschwingungen  $\Theta_1=1184^\circ$ ,  $\Theta_2=1346^\circ$ ,  $\Theta_3=\Theta_4=1360^\circ$ ,  $\Theta_5=1575^\circ$ ,  $\Theta_6=1922^\circ$ ,  $\Theta_7=2068^\circ$ ,  $\Theta_8=2305^\circ$ ,  $\Theta_9=4279^\circ$ ,  $\Theta_{10}=4324^\circ$ ,  $\Theta_{11}=4395^\circ$  und  $\Theta_{12}=4450^\circ$  wiedergegeben werden (vgl. Tabelle 33); die Hauptträgheitsmomente des pyramidenförmigen Moleküls gibt BADGER<sup>2</sup> zu  $J_1=33,2 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_2=27,5 \cdot 10^{-40}$  und  $J_3=5,70 \cdot 10^{-40}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ] an, während als Symmetriezahl  $s=4$  anzusetzen ist.

Mit älteren, etwas abweichenden, zum Teil auch geschätzten Grundschwingungen haben EUCKEN und PARTS<sup>3</sup> für 10 verschiedene Temperaturen, für die Meßwerte der spezifischen Wärme vorliegen,  $C_{p_0}$ -Werte berechnet; in Tabelle 76 sind diese Zahlenwerte mit den Messungen von HEUSE<sup>4</sup> nach dem Strömungsverfahren und EUCKEN und PARTS<sup>3</sup> nach dem LUMMER-PRINGSHEIMschen Expansionsverfahren verglichen. Die Übereinstimmung ist meist besser als auf 1%. Geringeren Anspruch auf Genauigkeit erheben die hier nicht eingezeichneten, ebenfalls übereinstimmenden Zahlen nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren<sup>5</sup>. Mit denselben charakteristischen Temperaturen hat Verfasser<sup>6</sup> eine Zahlentafel der spezifischen Wärme  $C_{p_0}$ , der Enthalpiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ\text{C}$  sowie der Entropiedifferenz zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ\text{C}$  (Tabelle 111) berechnet.

Tabelle 76. Gemessene und berechnete spezifische Wärmen  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] des Äthylens ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) nach EUCKEN und PARTS.

$t^\circ\text{C}$	Gemessen	Berechnet	Autoren
-94,6	8,34 <sub>1</sub>	8,290	EUCKEN und PARTS
-91	8,28	8,33	HEUSE
-80,4	8,47 <sub>3</sub>	8,444	EUCKEN und PARTS
-68	8,54	8,60	HEUSE
-62,4	8,68 <sub>5</sub>	8,687	EUCKEN und PARTS
-41,8	8,98 <sub>0</sub>	9,016	EUCKEN und PARTS
-36	9,02	9,12	HEUSE
-22,3	9,31 <sub>5</sub>	9,379	EUCKEN und PARTS
-1,1	9,79 <sub>3</sub>	9,811	EUCKEN und PARTS
+18	10,14	10,24	HEUSE

Tabelle 77. Ermittlung der Standardentropie  $S_{298,1}$  bei  $p=1$  [Atm.] im idealen Gaszustand aus den kalorischen Messungen am kondensierten Äthylen von EGAN und KEMP [kcal/kmol · Grad].

$0^\circ$ bis $15^\circ$ abs, extrapoliert mit $D(128/T)$ . . . . .	0,25
$15^\circ$ bis $103,95^\circ$ , graphisch . . . . .	12,226
Schmelzentropie $800,8$ kcal/ $103,95^\circ$ . . . . .	7,704
$103,95^\circ$ bis $169,40^\circ$ , graphisch . . . . .	7,924
Verdampfungsentropie $3237$ kcal/ $169,40^\circ$ . . . . .	19,11
Entropie des Realgases am Siedepunkt . . . . .	47,21
Berthelot-Korrektion auf idealen Gaszustand. . . . .	0,15
$169,40^\circ$ bis $298,1^\circ$ , statistisch berechnet . . . . .	5,12
Standardentropie $S_{298,1}$ bei $p=1$ [Atm.] [kcal/kmol · Grad] . . . . .	$52,48 \pm 0,1$

<sup>1</sup> L. G. BONNER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 34.

<sup>2</sup> R. M. BADGER: Physic. Rev. Bd. 45 (1934) S. 648.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. A. PARTS: Götting. Nachr. 1932, S. 274.

<sup>4</sup> W. HEUSE: Ann. Physik Bd. 59 (1919) S. 86.

<sup>5</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>6</sup> E. JUSTI u. H. LÜDER: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209.

Die virtuelle Entropie des Äthylens, ausschließlich des von den H-Atomen herrührenden Kernspinanteils  $R \cdot \ln 16 = 5,51$  [kcal/kmol·Grad], beträgt unter Zugrundelegung der oben angegebenen Molekülkonstanten am Siedepunkt ( $T = 169,40^\circ$  abs)  $S_{p=1}^{\text{id}} = 47,35$ , bei der Standardtemperatur  $52,47$  [kcal/kmol·Grad]<sup>3</sup>; in ausgezeichneter Übereinstimmung hiermit fanden EGAN und KEMP<sup>1</sup> durch graphische logarithmische Integration ihrer von  $16^\circ$  abs an aufwärts gemessenen  $C_p, T$ -Kurve des kondensierten Äthylens (Abb. 35) eine Siedepunktentropie von  $47,36$  und eine Standardentropie  $S_{298} = 52,48$  [kcal/kmol·Grad]. Die Einzelheiten der kalorimetrischen Entropiemittlung gibt die Tabelle 77 wieder.

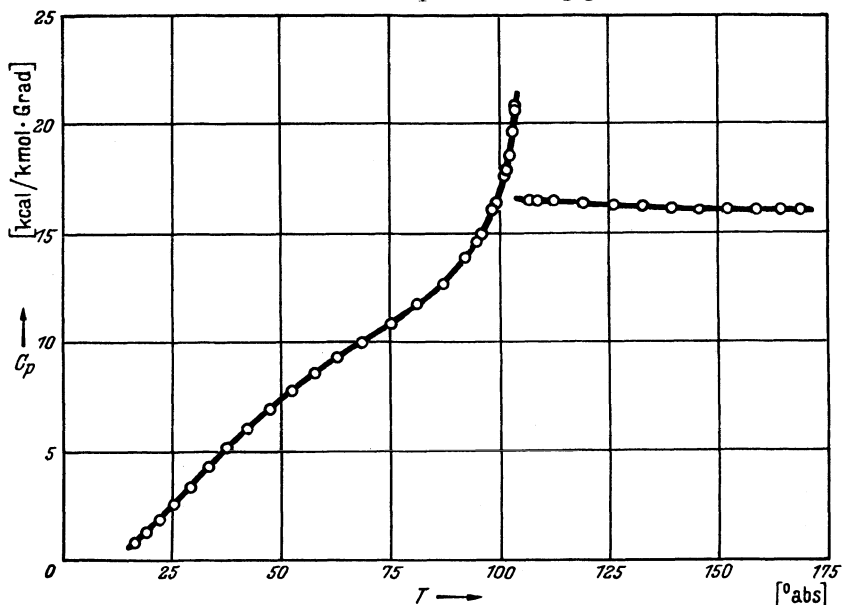


Abb. 35. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol·Grad] des kondensierten Äthylens in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von EGAN und KEMP. Schmelztemperatur  $103,95^\circ$ , normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.])  $169,40^\circ$  abs.

Die gute Übereinstimmung zwischen der statistisch und kalorimetrisch berechneten absoluten Entropie zeigt im Zusammenhang mit dem gleichen Ergebnis an anderen Wasserstoffverbindungen, daß nur beim  $H_2$  und  $D_2$  selbst durch das Fortbestehen der H-Rotation unterhalb von  $10^\circ$  abs im kristallinen Zustand eine Zusatzentropie entsteht.

Die Umrechnung der Tabelle 111 vom idealen auf den realen Zustand kann mit Hilfe der BERTHELOTschen Zustandsgleichung nach Tabelle 94 geschehen.

## 21. Äthan.

§ 53. Die Berechnung der kalorischen Daten des Äthans bietet nicht nur wegen der großen Anzahl der Atome und der damit möglichen Grundschwingungen Schwierigkeiten, sondern auch wegen der doppelpyramidenförmigen Gestalt des Moleküls, die eine Rotation der beiden Methylgruppen<sup>2</sup> ( $CH_3$ ) erlaubt. In Tabelle 33 findet man Angaben für ein vereinfachtes Rechenverfahren nach EUCKEN und PARTS<sup>3</sup>, denen entsprechend 17 von den möglichen 18 Grund-

<sup>1</sup> C. E. EGAN and J. D. KEMP: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 1264.

<sup>2</sup> J. E. MAYER, S. BRUNAUER and M. G. MAYER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1932) S. 37.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. A. PARTS: Götting. Nachr. 1932, S. 274.

schwingungen durch PLANCK'sche Funktionen mit den dort angeführten  $\Theta_{\text{osz}}$ -Werten berücksichtigt werden, während die achtzehnte Schwingung als freier voll angeregter rotatorischer Freiheitsgrad behandelt und mit  $R/2$  in  $C_{\text{rot}}$  eingerechnet wird. Eine genauere Durchrechnung des Problems erfolgte von TELLER und WEIGERT<sup>1</sup>; eine Diskussion der Normalschwingungen rührt von TELLER und TOPLEY<sup>2</sup> her. In Abb. 36 findet man eine statistisch von KEMP und PITZER<sup>3</sup> unter der TELLER-WEIGERT'schen Annahme beschränkter Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen berechnete  $C_{p_0}$ ,  $T$ -Kurve des Äthans, die eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Messungen nach dem Strömungsverfahren von HEUSE<sup>4</sup>, dem LUMMER-PRINGSHEIM'schen Expansionsverfahren von

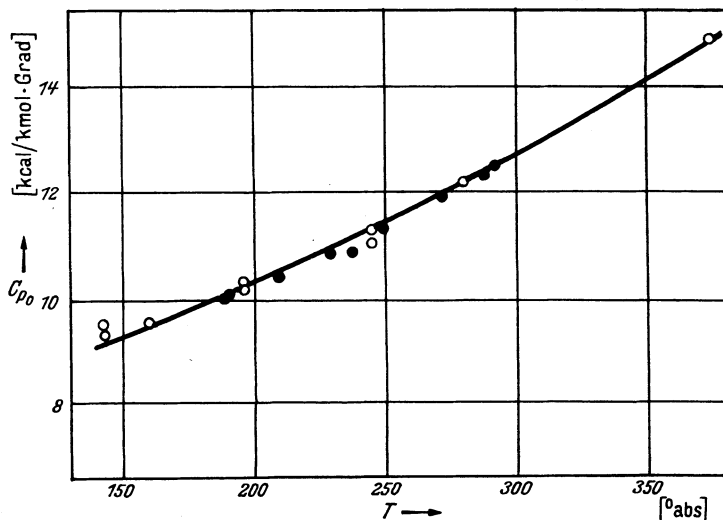


Abb. 36. Molwärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol·Grad] des Äthans in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ ; ausgezogene Kurve berechnet von KEMP und PITZER unter Annahme beschränkter Drehbarkeit der Methylgruppen. Die kalorimetrischen Meßwerte (●) rühren von HEUSE sowie EUCKEN und PARTS her, die nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren (○) von EUCKEN und WEIGERT.

Tabelle 78a. Ermittlung der Standardentropie des Äthans ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) aus kalorimetrischen Messungen an seinem Kondensat nach WITT und KEMP.

0° bis 15°, extrapoliert mit $D(131/T)$ . . . . .	0,24
15° bis 89,87°, graphisch . . . . .	10,50
Schmelzentropie 682,9 kcal/89,87° . . . . .	7,60
89,87° bis 184,1°, graphisch . . . . .	11,95
Verdampfungsentropie 3514 kcal/184,1° . . . . .	19,09
Berthelot-Korrektur auf idealen Gaszustand . . . . .	0,16
184,1° bis 298,1°, statistisch berechnet . . . . .	5,31
Standardentropie $S_{298,1}$ bei $p = 1$ [Atm.] [kcal/kmol·Grad] . . .	<u>54,85 ± 0,2</u>

EUCKEN und PARTS<sup>5</sup> sowie dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren von EUCKEN und WEIGERT<sup>6</sup> zeigt.

Die spezifische Wärme des kondensierten  $\text{C}_2\text{H}_6$  haben neuerdings WITT und KEMP<sup>7</sup> von 15° abs an aufwärts bis zum Siedepunkt (184,1° abs) gemessen,

<sup>1</sup> E. TELLER u. K. WEIGERT: Götting. Nachr. 1933, S. 218.

<sup>2</sup> E. TELLER and B. TOPLEY: J. chem. Soc., Lond. 9135, S. 876.

<sup>3</sup> J. D. KEMP and K. S. PITZER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 276.

<sup>4</sup> W. HEUSE: Ann. Physik Bd. 59 (1919) S. 86.

<sup>5</sup> Siehe Fußnote 3 S. 112.

<sup>6</sup> A. EUCKEN u. K. WEIGERT: Z. physik. Chem. (B) Bd. 23 (1933) S. 265.

<sup>7</sup> R. K. WITT and J. D. KEMP: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 273.

wobei sich die in Abb. 37 wiedergegebene  $C_p, T$ -Kurve ergab; durch graphische logarithmische Integration dieser Kurve und Verwendung neuer Meßwerte für die Schmelz- und Verdampfungswärme erhalten WITT und KEMP gemäß Tabelle 78 eine Siedepunktsentropie von 49,54 [kcal/kmol · Grad], während sie statistisch mit  $s = 18$  51,09 oder 50,98 oder 49,30 [kcal/kmol · Grad] errechnen, falls die innere Rotation durch Potentialsschwellen von 0 oder 315 oder 3150 [kcal/kmol] gehindert wird. Mit dem bestens angepaßten Wert von 3150 [kcal/kmol] ergibt sich statistisch eine (virtuelle) Standardentropie  $S_{298,1} = 54,62$ , während aus den kalorimetrischen Messungen  $S_{298,1} = 54,85 \pm 0,2$  folgt. Für 355° abs berechnet man mit diesem Potentialwert eine Entropie von 57,34, während

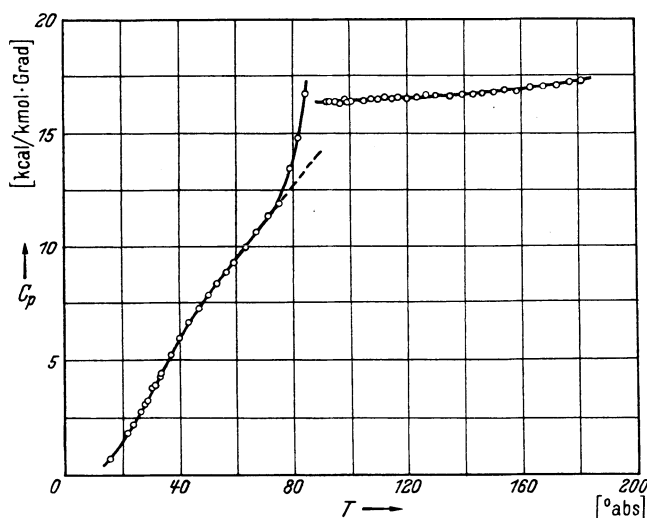


Abb. 37. Molwärme  $C_p$  [kcal/kmol · Grad] des kondensierten Äthans in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  nach den kalorimetrischen Messungen von WITT und KEMP. Schmelztemperatur 89,87°, normale Siedetemperatur ( $p = 1$  [Atm.]) 184,1° abs.

man aus Messungen von KISTIAKOWSKY<sup>1</sup> und Mitarbeitern über die Hydrierungswärme des Äthylens auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes  $S_{355} = 57,20 \pm 0,2$  [kcal/kmol · Grad] ableiten kann. Danach scheint die statistische Berechnung auch für Äthan zuverlässig gelöst zu sein.

EUCKEN und BERTRAM<sup>2</sup>, die die Wärmeleitfähigkeitsmessungen von EUCKEN u. WEIGERT fortgeführt haben, geben folgende kleine Tabelle für die spezifische Wärme  $C_{v\infty}$  des Äthans an:

Tabelle 78b. Molwärme  $C_{v\infty}$  des  $C_2H_6$  nach EUCKEN und BERTRAM.

$t^\circ C$	0	50	100	150	200	250	300
$C_{v\infty}$ [kcal/kmol · Grad] . .	9,86	11,39	12,98	14,56	16,06	17,48	18,78

Diese Zahlenwerte sind mit den in Tabelle 33 angegebenen charakteristischen Temperaturen mittels der PLANCKschen Funktion  $P(\Theta/T)$  ausgerechnet. Die Umrechnung dieser Zahlen auf den realen Gaszustand kann mit der BERTHELOTgleichung nach Tabelle 94 geschehen; EUCKEN und BERTRAM haben sich der CALLENDARSchen Gleichung (s. § 18) mit eigens ermittelten Zahlenwerten bedient. Die spezifischen Wärmen im realen Gaszustand hat WILLCOX<sup>3</sup> für kältetechnische Zwecke zusammengestellt. Das Reaktionsgleichgewicht  $C_2H_6 = CH_4 + H_2$  ist in Tabelle 90 behandelt; eine genauere Untersuchung der Zerfallserscheinungen des Äthans hat SACHSSE<sup>4</sup> gegeben.

<sup>1</sup> G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. RUHOFF, H. A. SMITH and W. E. VAUGHEN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 58 (1936) S. 137.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

<sup>3</sup> WILLCOX: In H. M. SPIERS' Technical Data on Fuel, Tabelle 134, p. 136, 137. London 1935.

<sup>4</sup> H. SACHSSE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 79, 87.



## 22. Benzoldampf.

§ 54. Dem Benzolmolekül kommen mit seinen 12 Atomen nicht weniger als  $3N - 6 = 30$  Grundsicherungen zu; aus diesem Grunde, und weil die Frage der drei- oder sechszähligen Symmetrie noch unentschieden ist, besteht gerade für diesen technisch wichtigen Dampf eine gewisse Unsicherheit in der statistischen Berechnung seiner kalorischen Daten. MAYER, BRUNAUER und MAYER<sup>1</sup> haben mit den drei Hauptträgheitsmomenten  $J_1 = J_2 = 150,8 \cdot 10^{-40}$ ,  $J_3 = 301,6 \cdot 10^{-40}$  [ $g \cdot \text{cm}^2$ ] und mit nur 24 ihrer niedrigen charakteristischen Temperatur wegen wirksamen Schwingungen  $\Theta_1 = \Theta_2 = 516^\circ$ ,  $\Theta_3 = 867^\circ$ ,  $\Theta_4 = \Theta_5 = 1150^\circ$ ,  $\Theta_6$  bis  $\Theta_{11} = 1415^\circ$ ,  $\Theta_{12} = 1680^\circ$ ,  $\Theta_{13}$  bis  $\Theta_{24} = 2280^\circ$  sowie der Symmetriezahl  $s = 6$  und  $Z_e = 1$  die Standardentropie ( $T = 298,1^\circ$ ,  $p = 1$  [Atm.]) im idealen Gaszustand auf 65,11 [kcal/kmol · Grad] berechnet. Für flüssiges Benzol wurde kalorimetrisch eine Entropie  $S_{298,1} = 41,49$  ermittelt, die nach Addition der Verdampfungsentropie beim Sättigungsdruck von 94 mm Hg von 27,5, Hinzufügung der Idealkorrektur und Subtraktion der Kompressionsentropie eine Standardentropie von 64,6 [kcal/kmol · Grad] ergibt<sup>2</sup>; die ausgezeichnete Übereinstimmung beruht vielleicht teilweise auf Zufall.

Umgekehrt sind DEITZ und ANDREWS<sup>3</sup> vorgegangen, die aus eigenen Dampfdruckmessungen und den Schwingungsfrequenzen des Benzols nach WOOD und COLLINS<sup>4</sup> die Symmetriezahl  $s$  zu ermitteln suchten; ihr Ergebnis  $s = 6$  beweist, daß das Benzolmolekül nicht eben sein kann. Die verwandten 30 charakteristischen Temperaturen sind folgende:  $\Theta_1 = \Theta_2 = 575^\circ$ ,  $\Theta_3 = 815^\circ$ ,  $\Theta_4 = \Theta_5 = 1215^\circ$ ,  $\Theta_6$  bis  $\Theta_{11} = 1420^\circ$ ,  $\Theta_{12} = 1690^\circ$ ,  $\Theta_{13}$  bis  $\Theta_{18} = 2270^\circ$ ,  $\Theta_{19}$  bis  $\Theta_{24} = 2300^\circ$ ,  $\Theta_{25} = 4225^\circ$ ,  $\Theta_{26} = \Theta_{27} = 4360^\circ$ ,  $\Theta_{28} = \Theta_{29} = 4385^\circ$ ,  $\Theta_{30} = 4565^\circ$ ; die ersten 12 Schwingungen entsprechen Ringschwingungen,  $\Theta_{13}$  bis  $\Theta_{24}$  C-H-Knickschwingungen, die restlichen charakteristischen Temperaturen C-H-Streckschwingungen.

## 23. Propan, Butan, Neopentan, Propylen.

§ 55. Die schon beim Äthan bemerkte Schwierigkeit, die Rotation der Methylgruppen bei der statistischen Berechnung der kalorischen Daten zu berücksichtigen, tritt vielfach bei den höheren Kohlenwasserstoffen wieder auf; zur Vereinfachung des Rechenwerkes hat PITZER<sup>5</sup> Zahlentafeln aufgestellt, aus denen man für das Argument  $V/T$  den Beitrag der durch ein Potential  $V$  gehinderten Rotation zur spezifischen Wärme, Entropie usw. ablesen kann, ähnlich wie die Schwingungsanteile als Funktion von  $\Theta/T$  in den Tabellen 28—30. Eine Vereinfachung bietet sich in den Rechnungen an höheren Kohlenwasserstoffen dadurch, daß gewisse Schwingungsfrequenzen, wie die der C—C-Bindung oder C=C-Bindung, in allen Molekülen ähnliche Werte besitzen, wie besonders die umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen von K. W. F. KOHLRAUSCH und Mitarbeitern zeigen. Kennt man diese charakteristischen Temperaturen, so genügt es oft, die zugehörigen Freiheitsgrade abzuzählen und diese durch die PLANCKSche Funktion zu berücksichtigen; freilich erreicht man durch diese Typisierung keine solche Genauigkeit wie bei den einfachen Molekülen.

Ohne daher auf die Einzelheiten näher einzugehen, betrachten wir das Ergebnis der Rechnungen, die PITZER mit seinen Tafeln für die gehemmte Rotation bei Butanen und Neopentan (Tetramethylmethan) erhalten hat

<sup>1</sup> J. E. MAYER, S. BRUNAUER and M. G. MAYER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1932) S. 37.

<sup>2</sup> J. E. AHLBERG, E. R. BLANCHARD und W. O. LUNDBERG, J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 539.

<sup>3</sup> V. DEITZ and D. H. ANDREWS: J. chem. Physics Bd. 1 (1933) S. 62.

<sup>4</sup> R. W. WOOD and G. COLLINS: Physic. Rev. Bd. 42 (1932) S. 386.

<sup>5</sup> K. S. PITZER: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 469.

Tabelle 79. Berechnung der Teilentropien für Oszillation, gehemmte Rotation, Teilentropien für Kohlenwasserstoffe nach PITZER.

Gas	C-Atomgerüstschwingungen [cm <sup>-1</sup> ]	H-Schwingungen		
		950	1440	3000
Propan . . . . .	380 (1), 1000 (2)	7	7	8
Isobutan . . . . .	380 (3), 1000 (3)	8	9	10
Neopentan . . . . .	380 (5), 1000 (4)	8	12	12
n-Butan . . . . .	320 (2), 1000 (3)	10	8	10
Propylen . . . . .	380 (1), 1000 (1), 1600 (1)	6	4	6
1-Buten . . . . .	320 (2), 1000 (2), 1600 (1)	9	5	8
Cis-2-Buten . . . . .	320 (2), 1000 (2), 1600 (1)	8	6	8
Trans-2-Buten . . . . .	320 (2), 1000 (2), 1600 (1)	8	6	8
Isobuten . . . . .	380 (3), 1000 (2), 1600 (1)	6	7	8

(Tabelle 79). In der 1. Spalte sind die Namen der Gase, in der 2. die Schwingungsfrequenzen des Kohlenatomgerüsts (eingeklammert Anzahl der zugehörigen Freiheitsgrade), in der 3. bis 5. die Freiheitsgrade der Wasserstoffatomschwingungen dreier Schwingungstypen mit gemittelten Frequenzen (in [cm<sup>-1</sup>], mit 1,432 multipliziert =  $\Theta_{osz}$ ), in der 6. die Frequenz der Drillungsschwingung, in der 7. die aus Spalte 2 bis 6 mittels der PLANCKSchen Funktion  $S(\Theta/T)$  berechnete Schwingungsentropie bei  $T=298,1^\circ$  abs, in der 8. Spalte die von PITZER durch Anpassung an thermische Daten geschätzte Potentialschwelle  $V$  [kcal/kmol], die Trägheitsmomente und (eingeklammert) die Zahl der zugehörigen Freiheitsgrade, in der 9. Spalte die aus der 8. Spalte mittels der PITZERSchen Funktionstafel berechnete Teilentropie  $S_{Tr}$ , in der 10. Spalte Näherungsformeln für den translatorischen und rotatorischen Entropieanteil  $S_{Tr} + S_{rot}$ , der für  $T=298,1^\circ$  den Zahlenwert nach Spalte 11 annimmt. In der letzten Spalte schließlich ist die virtuelle Standardentropie als Summe aller angeführten Teilentropien verzeichnet.

Nach derselben Tabelle 79 und Tabelle 28 lassen sich mit geringerer Mühe auch die  $C_{p_0}$  ausrechnen, für die Messungen bei n-Butan, i-Butan, Propan und n-Pentan von SAGE, WEBSTER und LACEY<sup>1</sup> nach dem Expansionsverfahren vorliegen (Tabelle 80). PITZER<sup>2</sup> selbst hat die Enthalpie, Entropie und freie Energie der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen berechnet und in genügender Übereinstimmung mit bekannten thermischen Daten gefunden.

Tabelle 80.  $C_{p_0}$  [Btu/lb · Grad F] = [kcal/kg · Grad C] von Propan, n-Butan, Isobutan und n-Pentan nach kalorimetrischen Messungen von SAGE, WEBSTER und LACEY.

°F	°C	Propan	n-Butan	i-Butan	n-Pentan
70	21	0,4044	0,3946	0,3888	—
100	38	0,4152	0,4052	0,3988	0,404 <sup>a</sup>
130	54,5	0,4261	0,4166	0,4096	0,4138
160	71	0,4373	0,4285	0,4212	0,4245
190	88	0,4489	0,4409	0,4332	0,4360
220	104,3	0,4608	0,4536	0,4458	0,4479
250	121	0,4725	0,4663	0,4594	0,4604
280	138	0,4843	0,4787	0,4734	0,4734
310	154,3	0,4963	—	0,4881	0,486
340	171	0,508	—	0,503	—

<sup>a</sup> Extrapolierter Wert.

<sup>1</sup> B. H. SAGE, D. C. WEBSTER and W. N. LACEY: Ind. Engng. Chem. Bd. 29 (1937) S. 1188 u. 1309.

<sup>2</sup> K. S. PITZER: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 473.

Translation, freie Rotation und der Standardentropie  $S_{298,1}$  als Summe der Frequenzangaben in  $[\text{cm}^{-1}]$ ,  $S$  in  $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$ .

Tors.- Schwin- gungen	$S_{\text{osz}}$ 298,1°	Geh. Rot		$S_{rr}$ 298,1°	$S_{\text{Tr}} + S_{\text{rot}}$		$S_{298,1}$
		$\nu$	$J \cdot 10^{10}$		$T^\circ$	298,1°	
—	2,12	3400	4,7 (1)	4,0	$13,33 + 4 R \cdot \ln T$	58,62	$64,8 \pm 0,5$
—	4,44	3800	5,2 (3)	5,9	$15,22 + 4 R \cdot \ln T$	60,51	$70,8 \pm 0,8$
—	6,65	4200	5,3 (4)	7,5	$14,24 + 4 R \cdot \ln T$	59,53	$73,7 \pm 0,5$
—	4,14	{ 3400 3800	{ 5,0 (2) 18,6 (1) }	7,3	{ $16,33 + 4 R \cdot \ln T$ $17,40 + 4 R \cdot \ln T$ }	{ 61,62 61,69	$75,1 \pm 1$
570 (1)	2,38	< 800	— (1)	—			$65,1 \pm 0,7$
570 (1)	4,4	{ 3400 < 800	{ 5,0 (1) — (1) }	—			$75,4 \pm 1$
270 (1)	5,4	< 800	— (2)	—			$73,6 \pm 1$
270 (1)	5,4	< 800	— (2)	—			$73,0 \pm 1$
570 (1)	4,6	1800	5,2 (2)	5,7	$15,76 + 4 R \cdot \ln T$	61,05	$71,3 \pm 1$

PARKS, SHOMATE, KENNEDY und CRAWFORD jr.<sup>1</sup> haben n-Butan und iso-Butan von 67° abs an aufwärts kalorimetrisch untersucht und nach einem verbesserten Verfahren der Extrapolation auf 0° abs gemäß Tabelle 81a und Tabelle 81b die Standardentropien  $S_{298,1} = 75,8 \pm 0,8$  für n-Butan und  $S_{298,1} = 70,0 \pm 1,1$  für iso-Butan erhalten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den statistischen Werten von PITZER  $75,1 \pm 1$  bzw.  $70,8 \pm 0,8$  übereinstimmen, nicht aber mit den früher von KASSEL<sup>2</sup> nach einem anderen Verfahren berechneten Zahlenwerten 78,16 bzw. 74,04  $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$ . Die gelungene Berechnung so komplizierter Moleküle stellt einen bedeutsamen Fortschritt der statistischen Thermodynamik dar.

Tabelle 81a. Berechnung der Standardentropie  $S_{298,1}$  des n-Butan aus den kalorimetrischen Daten von PARKS, SHOMATE, KENNEDY und CRAWFORD.

0° bis 67°, extrapoliert . . . . .	9,88 ± 0,7
67° bis 134,1°, graphisch . . . . .	16,23
Schmelzentropie 1044,3 $[\text{kcal}/134,1^\circ]$ . . . . .	7,79 } ± 0,2
134,1° bis 272,5°, graphisch . . . . .	20,25
Verdampfungsentropie 5324 $\text{kcal}/272,5^\circ$ . . . . .	19,54 } ± 0,2
272,5° bis 298,1°, mit $C_{p_m} = 21,6$ $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$ . . . . .	1,95
Berthelot-Korrektur auf Idealzustand . . . . .	0,14 ± 0,1
Standardentropie ( $T = 298,1^\circ$ , $p = 1$ $[\text{Atm.}]$ ) . . . . .	<u>75,8 ± 0,8</u> $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$

Tabelle 81b. Berechnung der Standardentropie  $S_{298,1}$  des iso-Butan aus den kalorimetrischen Daten von PARKS, SHOMATE, KENNEDY und CRAWFORD.

0° bis 79°, extrapoliert . . . . .	10,52 ± 1,0
79° bis 113,2°, graphisch . . . . .	5,43
Schmelzentropie 1075,2 $\text{kcal}/113,2^\circ$ . . . . .	9,50 } ± 0,2
113,2° bis 260,9°, graphisch . . . . .	22,05
Verdampfungsentropie 5095 $\text{kcal}/260,9^\circ$ . . . . .	19,53 ± 0,2
260,9° bis 298,1°, mit $C_{p_m} = 21,3$ $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$ . . . . .	2,84 } ± 0,2
Korrektur auf Idealzustand . . . . .	0,12
Standardentropie ( $T = 298,1^\circ$ , $p = 1$ $[\text{Atm.}]$ ) . . . . .	<u>70,0 ± 1,1</u> $[\text{kcal/kmol} \cdot \text{Grad}]$

Schon bei mäßig hohen Temperaturen zerfallen die Kohlenwasserstoffe, worüber zahlreiche experimentelle Arbeiten vorliegen; die Umrechnung auf den realen Gaszustand kann nicht immer nach der BERTHELOTSchen Gleichung erfolgen, weil die reduzierte Gaskonstante  $s$  vielfach infolge Assoziation anomal groß wird (vgl. Tab. 5, für Propan<sup>3</sup>).

<sup>1</sup> G. S. PARKS, C. H. SHOMATE, W. D. KENNEDY, B. L. CRAWFORD jr.: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 359.

<sup>2</sup> L. S. KASSEL: J. chem. Physics Bd. 4 (1936) S. 276.

<sup>3</sup> E. JUSTI: Z. VDI. Bd. 80 (1936) S. 103.

## 24. Gesättigte gestreckte Kohlenwasserstoffe.

§ 56. PARKS, HUFFMANN, KELLEY, ANDERSON und THOMAS<sup>1, 2, 3</sup> haben die Entropien von 33 verschiedenen Verbindungen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs kalorimetrisch ermittelt, wobei sich ergab, daß die absolute Entropie und freie Energie organischer Verbindungen eine einfache additive Beziehung zur Konstitution der Moleküle besitzt. In Tabelle 82 findet man die Angaben von PARKS, HUFFMANN und THOMAS<sup>1</sup> für 14 gesättigte, nicht benzolartige Kohlenwasserstoffe. In der 1. Spalte sind die Stoffe, in der 2. die durch graphische logarithmische Integration der  $C_p, T$ -Kurve erhaltenen Entropiewerte zwischen 0° und 90° abs, in der 3. Spalte ebensolche Entropien zwischen 90° abs und dem jeweiligen Schmelzpunkt, in der 4. die Schmelztemperaturen, in der 5. die Schmelzentropien, in der 6. die Teilentropien für die flüssige Phase und in der 7. als Summe der vorhergehenden Spalten die Entropie der Flüssigkeit bei der Standardtemperatur 298,1° abs angegeben. Die letzte Spalte,  $S_{\text{ber}}$ , bezieht sich auf die Zahlenwerte nach der einfachen empirischen Formel  $S_{298,1} = 25,0 + 7,7 \cdot n$  [kcal/kg · Grad], wobei  $n$  die Anzahl der C-Atome in der geraden Kette des Moleküls bedeutet. Substituiert man eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Kette durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, so sinkt die Entropie:  $S_{298,1} = 25,0 + 7,7 \cdot n - r \cdot 4,5$  [kcal/kg · Grad], wobei  $r$  die Zahl der Methylgruppen bedeutet<sup>4</sup>. Hexamethyläthan und Cyclohexan besitzen bei 148,1° bzw. 185,9° abs Umwandlungspunkte, die die Richtigkeit der empirischen Formel nicht beeinträchtigen. Für die vier Kohlenwasserstoffe, deren Schmelzpunkt oberhalb von 298,1° liegt und deren Schmelztemperaturen daher in der 4. Spalte nicht verzeichnet sind, ist der einheitlichen Berechnung wegen der in diesem Falle unstabile flüssige Zustand angenommen worden. Mit Hilfe der auch einfachen Regeln folgenden Verdampfungswärmen und der BERTHELOTSchen Korrektur auf den idealen Gaszustand kann man aus Tabelle 82 auch die Standardentropien leicht ableiten.

Tabelle 82. Entropien von gesättigten, nicht benzolartigen Kohlenwasserstoffen im flüssigen Zustand bei  $T = 298,1^\circ$  abs nach PARKS, HUFFMANN und THOMAS [kcal/kg · Grad].

Stoff	0° – 90°	$T > 90^\circ$	$T_{\text{schm}}$	Schmelzentropie	Flüssig	$S_{298,1}$ Kalorien	$S_{298,1}$ berechnet
2-Methylbutan . . . . .	13,74	4,28	112,6	10,84	31,90	60,8	59,0
n-Hexan . . . . .	15,64	16,70	178,6	16,84	21,90	71,1	71,2
n-Heptan . . . . .	16,97	18,80	182,2	18,58	24,51	78,9	78,9
2-Methylhexan . . . . .	16,74	13,81	154,0	13,75	30,86	75,2	74,4
n-Oktan . . . . .	18,45	26,93	215,6	22,27	18,33	86,0	86,6
2,2,4-Trimethylpentan . . . . .	15,90	17,30	165,3	13,06	28,90	75,2	73,1
Hexamethyläthan (fest) . . . . .	15,46	45,97 <sup>a</sup>	—	—	—	61,4	—
Hexamethyläthan (flüssig)	15,46	45,97 <sup>a</sup>	—	4,0	—	65,4	68,6
Eikosan (fest) . . . . .	40,50	93,00	309,7	—	—	133,5	—
Eikosan (flüssig) . . . . .	40,50	93,00	—	47,0	—	180,5	179,0
Pentakosan (fest) . . . . .	49,2	111,2	—	—	—	160,4	—
Pentakosan (flüssig) . . . . .	49,2	111,2	—	56,6	—	217,0	217,5
Tritriakontan (fest) . . . . .	63,8	146,0	—	—	—	209,8	—
Tritriakontan (flüssig) . . . . .	63,8	146,0	—	70,3	—	280,1	279,1
Cyclohexan . . . . .	12,08	32,53 <sup>a</sup>	279,3	2,23	2,35	49,2	—

Bei den mit <sup>a</sup> gezeichneten Teilentropien ist die Umwandlungsentropie mitenthalten.

<sup>1</sup> G. S. PARKS, H. M. HUFFMANN und S. B. THOMAS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 52 (1930) S. 103.

<sup>2</sup> G. S. PARKS: J. Amer. chem. Soc. Bd. 47 (1925) S. 338.

<sup>3</sup> G. S. PARKS u. K. K. KELLEY: J. Amer. chem. Soc. Bd. 47 (1925) S. 2094. — G. S. PARKS u. C. T. ANDERSON: J. Amer. chem. Soc. Bd. 48 (1926) S. 1506. — G. S. PARKS u. H. M. HUFFMANN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 48 (1926) S. 2788. — G. S. PARKS, KELLEY u. H. M. HUFFMANN: J. Amer. chem. Soc. Bd. 51 (1929) S. 1800.

<sup>4</sup> Vgl. hierzu C. L. THOMAS, T. G. EGLOFF u. J. C. MORRELL: Ind. Engng. Chem. Bd. 29 (1937) S. 1260.

## 25. Schwefelhexafluorid, Tellurhexafluorid, Dichlordifluorkohlenstoff, Dizyan, Tetrafluorkohlenstoff und die Halogenderivate des Methans.

§ 57. Für diese selteneren Gase haben EUCKEN, AHRENS<sup>1</sup> und BERTRAM<sup>2</sup> einen Teil der Normalschwingungen im ultraroten und Raman-Spektrum festgelegt und die hierbei unbekannt gebliebenen restlichen Grundschiebungen aus dem Verlauf der Molwärme näherungsweise bestimmt. Die kalorimetrischen Messungen erfolgten teils nach dem LUMMER-PRINGSHEIMSchen Expansionsverfahren, teils nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode. In der folgenden Tabelle 83 sind die verwendeten Normalschwingungen  $\nu_{osz}$  in  $(\text{cm}^{-1} = \Theta/1,432)$ , die Versuchstemperaturen, die Mittelwerte der verschiedenen Messungen und die mit den eingangs angegebenen  $\Theta$ -Werten berechneten statistischen  $C_v$ -Werte zusammengestellt. Die Reduktion der bei Drucken unterhalb von 1 [Atm.] ausgeführten Messungen auf den idealen Gaszustand geschah mit Hilfe der Virialgleichung  $pV = RT + Bp$  und experimentell festgelegten  $B$ -Werten.

Tabelle 83. Gemessene spezifische Wärmen  $C_v'$  [kcal/kmol · Grad] und mit den Grundschiebungen  $\nu_{osz}$  und Vielfachheiten  $q$  berechnete  $C_v$ -Werte von  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  und  $\text{CF}_4$  bei der absoluten Temperatur  $T^\circ$  im idealen Gaszustand nach EUCKEN und BERTRAM.

Gas	$\nu_{osz}$	$q$	$T^\circ$	$C_v'$	$C_v$	Gas	$\nu_{osz}$	$q$	$T^\circ$	$C_v'$	$C_v$
$\text{SF}_6$ . .	775	(1)	279	16,50	19,96	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .	1082	(1)	279	13,09	15,00
	645	(2)	199	13,69	14,28		1147	(1)	199	12,05	12,20
	525	(3)	173	12,03	12,20		664	(1)	173	11,03	11,10
	363	(3)	152	10,53	10,54		877	(1)			
	617	(3)					455	(1)			
$\text{SeF}_6$ . .	695	(3)				260	(1)				
	708	(1)	279	19,88	23,37	433	(1)				
	662	(2)	199	17,53	18,01	320	(1)				
	505	(3)	173	15,70	15,84	408	(1)				
	245	(3)				510	(2)	279	8,14	9,12	
$\text{TeF}_6$ . .	461	(3)				740	(2)	199	7,07	7,12	
	787	(3)				860	(1)	173	6,46	6,45	
	701	(1)	279	23,20	25,15	2335	(1)				
	674	(2)	199	20,44	20,55	2150	(1)				
	313	(3)				1000	(1)	199	8,39	8,77	
$\text{CF}_4$ . .	165	(3)				1350	(3)	173	7,63	7,91	
	370	(3)				503	(2)	113	6,27	6,34	
	752	(3)				653	(3)				

Tabelle 84. Die Molwärme  $C_{v\infty}$  [kcal/kmol · Grad] von  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  und  $\text{CF}_4$ , mit den in Tabelle 83 angegebenen charakteristischen Temperaturen berechnet von EUCKEN und BERTRAM; die Molwärmen  $C_{p_0}$  der Halogenderivate des Methans nach VOLD.

Gas	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300° C
$\text{SF}_6$ . . . . .	19,58	22,43	24,72	26,51	27,96	29,16	30,04
$\text{SeF}_6$ . . . . .	22,36	25,55	27,44	28,91	30,03	30,97	31,63
$\text{TeF}_6$ . . . . .	24,86	27,00	28,62	29,89	30,87	31,62	32,32
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	14,82	16,87	17,37	18,32	19,10	19,74	20,32
$\text{CF}_4$ . . . . .	11,23	12,74	14,09	15,27	16,30	17,18	17,94
$\text{C}_2\text{N}_2$ . . . . .	8,98	10,03	10,91	11,65	12,27	12,81	13,29
$\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .	9,34	10,17	11,05	11,91	12,77	13,53	14,30
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	11,86	13,00	14,07	14,98	15,89	16,60	17,31
$\text{CHCl}_3$ . . . . .	15,11	16,32	17,36	18,18	19,00	19,59	20,19
$\text{CCl}_4$ . . . . .	19,30	20,55	21,52	22,18	22,84	23,25	23,67

<sup>1</sup> A. EUCKEN u. K. AHRENS: Z. physik. Chem. (B) Bd. 26 (1934) S. 297.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. A. BERTRAM: Z. physik. Chem. (B) Bd. 31 (1936) S. 361.

Mit den auf diese Weise ermittelten Grundschiebungen haben EUCKEN und BERTRAM die Tabelle 84 für die spezifische Wärme  $C_{v\infty}$  dieser Gase bei höheren Temperaturen errechnet. Für die Halogenderivate des Methans sind in dieser Tafel die Zahlen von VOLD<sup>1</sup> aufgenommen.

## 26. Luft.

§ 58. Die spezifische Wärme, die Enthalpiedifferenz  $H_T - H_{273}$  und die Entropiedifferenz  $S_T - S_{273}$  sind in Tabelle 99 additiv aus den entsprechenden Daten für die Bestandteile der Luft berechnet worden; dazu wurde eine volummäßige Zusammensetzung der trockenen Luft<sup>2</sup> aus 78,03% N<sub>2</sub>, 20,99% O<sub>2</sub>, 0,933% Ar, 0,030% CO<sub>2</sub>, 0,01% H<sub>2</sub>, 0,0018% Ne, 0,0005% He, 0,0001% Kr und 0,059% X angenommen. Zur Durchführung der Rechnung kann man alle Edelgase wegen ihrer identischen molaren kalorischen Daten in eine Gruppe 0,934<sub>5</sub>% Edelgase zusammenfassen. In Gewichtsprozenten setzt sich die trockene Luft aus 75,47% N<sub>2</sub>, 23,20% O<sub>2</sub>, 1,28% Ar, 0,046% CO<sub>2</sub>, 0,001% H<sub>2</sub>, 0,0012% Ne, 0,00007% He, 0,0003% Kr und 0,044% Kr zusammen. Nach der Formel für das Molekulargewicht von Mischungen ergibt sich für die trockene Luft  $M = 28,96$ . Eine entsprechende Rechnung für  $C_v$  haben TRAUTZ und ADER<sup>3</sup> gegeben.

Die absoluten Entropien und freien Energien von Gasgemischen setzen sich nicht rein additiv aus den Daten für die Bestandteile zusammen, sondern es tritt noch eine konstante Mischungsentropie hinzu.

Ein mit diesem Buch gleichzeitig erscheinendes  $H, S$ -Diagramm für reine Luft ist unter Zugrundelegung der hier abgeleiteten Zahlen für die Entropie und die Enthalpie der Luft im idealen Gaszustand und der Berthelot-Korrektion für den realen Gaszustand von O. LUTZ und F. WOLF konstruiert worden; diese Autoren<sup>4</sup> haben in das  $H, S$ -Diagramm für verbrennungstechnische Rechnungen auch die Entropien und Enthalpien von brennbaren Gasen mit aufgenommen sind.

## 27. Leuchtgas, Synthesegas.

§ 59. In den Tabellen 112 bis 115 findet man Angaben über kalorische und thermische Eigenschaften einiger technisch wichtiger Gasgemische. Zunächst sind in Tabelle 112 die spezifischen Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , die Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  eines Wassergases zusammengestellt, wie es sich im diskontinuierlichen Betrieb bildet, wenn die Kohle abwechselnd mit Sauerstoff heißgeblasen und mit Wasserdampf vergast wird. Die Zusammensetzung ist nach BÜTEFISCH<sup>5</sup> mit 30% CO<sub>2</sub>, 4% CO, 0,6% CH<sub>4</sub>, 0,4% N<sub>2</sub> und 65% H<sub>2</sub> angenommen. Die Ausrechnung ist dem vorausgesetzten idealen Gaszustand entsprechend nach der Mischungsregel unter Verwendung der in den vorhergehenden Tabellen angegebenen Zahlen für die beteiligten reinen Gase vorgenommen.

In der folgenden Tabelle 113 findet man ganz entsprechende Angaben für ein Synthesegas, wie es im kontinuierlichen Betrieb entsteht, wenn nach dem „Lurgi“-Verfahren über die Kohle ein Gemisch von Wasserdampf und Sauerstoff geleitet wird; hier beträgt die wiederum nach BÜTEFISCH<sup>5</sup> angenommene Zusammensetzung 22% CO<sub>2</sub>, 0,6% CH<sub>4</sub>, 0,4% N<sub>2</sub>, 38% CO und 38% CO<sub>2</sub>. Das mittlere Molekulargewicht beläuft sich dann auf  $M = 4,82$  gegen  $M = 3,010$  im ersten Fall.

<sup>1</sup> R. D. VOLD: J. Amer. chem. Soc. Bd. 57 (1935) S. 1192.

<sup>2</sup> F. KOHLRAUSCH u. F. HENNING: Praktische Physik, Tabelle 9. Leipzig 1935.

<sup>3</sup> M. TRAUTZ u. H. ADER: Z. Physik Bd. 89 (1934) S. 1.

<sup>4</sup> O. LUTZ u. F. WOLF:  $J, S$ -Tafel für Luft und Verbrennungsgase. Berlin 1937.

<sup>5</sup> H. BÜTEFISCH: Z. Elektrochem. Bd. 41 (1935) S. 373.

In Tabelle 114 ist die spezifische Wärme  $C_{p_0}$  des Berliner Leuchtgases tabelliert, das nach Angaben der Berliner städtischen Gaswerke 49%  $H_2$ , 19%  $CH_4$ , 2%  $C_nH_{2n}$ , 13%  $CO$ , 3%  $CO_2$  und 14%  $N_2$  erhält, wofür  $C_nH_{2n}$  die spezifische Wärme von  $C_2H_6$  eingesetzt wurde. Auch hier sind alle Zahlen in [kcal/Grad] je kmol, je  $Nm^3$  und je kg angegeben. Die folgende Tabelle 115 beschreibt die thermische Eigenschaften dieses Leuchtgases nach Messungen von J. OTTO<sup>1</sup>; die  $p \cdot v$ - und  $\kappa$ -Werte sind in Amagat-Einheiten gemessen, d. h. für  $0^\circ C$  und  $p=1$  [Atm. abs] gleich 1 gesetzt. Aus diesen Daten kann man  $(\partial^2 V/\partial T^2)_r$  ermitteln und danach  $C_{p_0}$  auf den realen Gaszustand umrechnen; dies sollte auch nach der Beattie-Bridgeman-Gleichung für Gasgemische (s. § 21) möglich sein, doch dürfte diese hier wegen des hohen  $H_2$ -Gehaltes ebenso wie bei den Meßergebnissen von BARTLETT, CUPPLES und TREMEARNE an  $3 H_2 + N_2$  (s. S. 43) versagen.

## 28. Einfache Interpolationsformeln für die statistisch berechneten kalorischen Daten.

§ 60. In der Praxis braucht man vielfach nicht die Zahlenwerte von  $C$ ,  $S$ ,  $H$  und  $G$  für die runden, in den Tabellen verzeichneten Temperaturen, sondern für beliebige zwischenliegende Temperaturen; um die Schwierigkeiten einer genauen Interpolation zu beheben, hat MURPHY<sup>2</sup> geschlossene Ausdrücke für die statistisch berechneten kalorischen Daten angegeben, die auch für wärmetechnische Rechnungen Vorzüge besitzen. Er entwickelt die virtuelle freie Enthalpie in eine Potenzreihe

$$(60,1) \quad -(G - U_0)/T = a/T + b \cdot \log T + c \cdot T + d \cdot T^2 + i,$$

wodurch die anderen kalorischen Größen zu

$$(60,2) \quad S = -dG/dT = -b(\log e + \log T) + 2 \cdot c \cdot T + 3 \cdot d \cdot T^2 + i$$

$$(60,3) \quad H = G + T \cdot S = (U_0 - a) + b \cdot T \cdot \log e + c \cdot T^2 + 2 \cdot d \cdot T^3$$

$$(60,4) \quad U = H - R \cdot T$$

$$(60,5) \quad C_{p_0} = dH/dT = b \cdot \log e + 2 \cdot c \cdot T + 6 \cdot d \cdot T^2$$

bestimmt werden. Die fünf Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $i$  werden in der folgenden Tabelle 85 zusammengestellt.

Tabelle 85. Die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $i$  der MURPHY'schen Interpolationsformeln für verschiedene Gase.

	$a$	$b$	$c \cdot 10^4$	$d$	$i$
$H_2$ . . . .	3,1414	15,5999	1,245	3,72	-14,2131
HD . . . .	- 12,5833	15,4831	2,200	3,04	-10,7961
$D_2$ . . . .	- 46,0643	15,0859	4,972	25,70	- 9,5419
HCl . . . .	-153,6940	14,3834	7,836	- 3,73	+ 2,4254
DCI . . . .	-120,3214	14,4026	10,286	- 6,13	+ 3,5836
HBr . . . .	-122,2812	14,5503	7,748	- 2,72	+ 4,7350
DBr . . . .	- 93,8502	14,4317	11,945	- 8,77	+ 6,1790
HI . . . .	-108,6720	14,6592	7,649	- 4,00	+ 6,2820
DI . . . .	-365,5120	11,1051	36,420	-67,80	+16,5063
$Cl_2$ . . . .	+358,5050	19,2272	3,635	- 2,07	- 2,9302
$Br_2$ . . . .	+212,7441	19,1883	6,703	-10,76	+ 2,4832
$I_2$ . . . .	+180,7780	19,8028	4,444	- 6,87	+ 4,4605
$N_2$ . . . .	-212,7056	13,9765	11,719	- 8,60	+ 5,0589
$O_2$ . . . .	- 25,0666	14,8456	12,108	- 9,47	+ 5,0869
CO . . . .	-178,0274	13,9435	12,068	- 9,13	+ 6,1073
$H_2O$ . . . .	-218,0344	15,5972	16,472	- 4,64	- 1,1745
$H_2S$ . . . .	-189,4691	15,1434	25,565	-15,22	+ 3,5973
$CO_2$ . . . .	+727,1367	20,1610	25,200	- 1,592	- 9,4306
$SO_2$ . . . .	+253,4268	18,8812	34,804	-36,78	+ 1,9950

<sup>1</sup> Von Herrn Dr. J. OTTO wurden diese bisher unveröffentlichten Zahlen dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

<sup>2</sup> G. M. MURPHY: J. chem. Physics Bd. 5 (1937) S. 637.

Die kalorischen Daten für DCl und DBr sind eigens von MURPHY errechnet worden, die für DI hat er<sup>1</sup> schon früher berechnet; im übrigen handelt es sich um die im vorigen Abschnitt wiedergegebenen Tabellen der Literatur. Die mittlere Abweichung der Interpolationsformel von den wiederzugebenden Zahlen beträgt für  $-(G-U_0)/T$  0,003 kcal, entsprechend 0,01%, für  $S$  0,014 kcal, entsprechend 0,04%, für  $C_p$ , 0,032 kcal, entsprechend 0,5% und für  $H$  8,25 kcal, entsprechend 1,2%; die maximalen Fehler betragen, in derselben Reihenfolge, 0,02%, 0,2%, 1% und 5%. Diese Genauigkeit dürfte technisch meist ausreichen; die größten Anforderungen muß man an die Genauigkeit der Wiedergabe der freien Energie stellen, die tatsächlich am besten dargestellt wird.

Die Gleichung für HBr gilt nur bis 1600°, die für DI bis 1500°, die für H<sub>2</sub>S bis 1800° und die für SO<sub>2</sub> bis 2800° abs.

Eine Interpolationsgleichung speziell für die spezifische Wärme der Gase haben SPENCER und JUSTICE<sup>2</sup> angegeben.

## 29. Empirische Näherungsformeln für die spezifische Wärme vielatomiger Moleküle.

§ 61. Wenn die Berechnung der spezifischen Wärme von Gasmolekülen infolge allzu vieler oszillatorischer Freiheitsgrade unsicher wird, bedient man sich mit

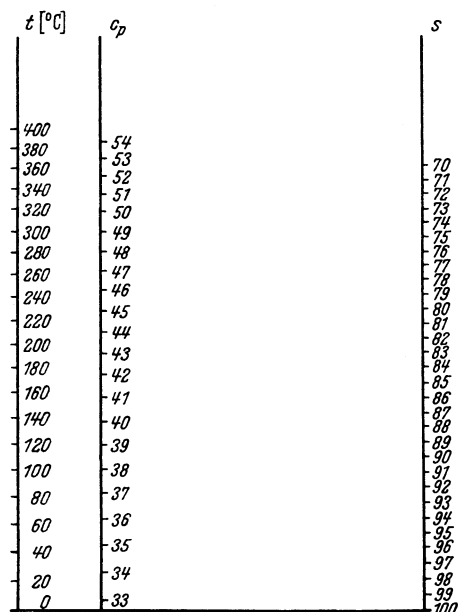


Abb. 38. Nomogramm der mittleren spezifischen Wärme  $c_p$  [kcal/kg · Grad] von Petroleumdämpfen in Abhängigkeit von deren spezifischem Gewicht  $S$  bei 15,5° C und der Temperatur  $t$  °C.

Erfolg empirischer Formeln, wie sie besonders von TRAUTZ und Mitarbeitern für organische Stoffe ausgearbeitet und an einem großen Versuchsmaterial geprüft worden sind. Es hat sich dabei ergeben, daß man hierbei zweckmäßig die spezifische Wärme  $C_v$  um die translatorische Wärme  $3R/2$  vermindert, nicht um  $C_{tr} + C_{rot} = 5R/2$ , und daß die spezifischen Wärmen je Kilogramm einander näher liegen als die Molwärmen; die einfachsten Gesetzmäßigkeiten erhält man dann, wenn man die Größen  $(C_v - 3R/2)M^{-2/3} = k$  bei übereinstimmenden Temperaturen  $T/T_k$  vergleicht. Die Größe  $k$  läßt sich aus eben so vielen Summanden — „Bindewerten“ — zusammensetzen, als Bindungen im Molekül — „Bindezahlen“ — vorliegen; jeder solche Summand — Bindewert — liegt für eine gegebene reduzierte Temperatur zwischen 0,1 und 0,5 und variiert demgemäß recht wenig. Der Bindewert  $B$  läßt sich an „homodetischen“ Molekülen ermitteln, die nur

eine einzige Art von Bindungen  $b$ -fach enthalten und zwar gilt einfach  $B = k/b$ . TRAUTZ<sup>3</sup> hat in mehreren Arbeiten die Bindewerte für ein großes Temperaturintervall errechnet und an einem umfangreichen Zahlenmaterial die,

<sup>1</sup> J. C. L. BLAGG and G. M. MURPHY: J. chem. Physics Bd. 4 (1936) S. 631.

<sup>2</sup> H. M. SPENCER u. and J. L. JUSTICE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 2311.

<sup>3</sup> M. TRAUTZ: Ann. Physik Bd. 8 (1931) S. 267, 433; Bd. 9 (1931) S. 465.



wenn auch nur angenäherte, so doch überraschend gute Übereinstimmung seiner Berechnungen mit den Meßwerten dargelegt. Besonders bei höheren Kohlenwasserstoffen wird man sich mit Vorteil seiner Methode zur additiven Vorausberechnung der Molwärmen mit Erfolg bedienen, weil sich bei der großen Anzahl der Atome in einem Molekül Abweichungen bei einzelnen Atomen wagemitteln dürften. Eine an diese Arbeiten anschließende Veröffentlichung von TRAUTZ und BADSTÜBNER<sup>1</sup> bietet auch deshalb Interesse, weil sie viele Zahlenwerte für die spezifische Wärme von Paraffinen, Alkoholen, Fettsäuren, Ameisensäureestern, zyklischen Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Halogenverbindungen, aromatischen Basen, Phenolen, anorganischen Halogeniden, Halogenen usw. enthält, die die Autoren unter Benutzung von empirischen Gesetzmäßigkeiten über die Differenz der Molwärmen im flüssigen und dampfförmigen Zustand aus Dampfdruckkurven abgeleitet haben.

Von spektroskopisch-statistischen Gesichtspunkten aus läßt sich die additive Berechnung der Molwärmen aus Bindewerten insofern verstehen, als ja z. B. auch PITZER (Tabelle 79) H- und C-Atomen in bestimmten Bindungen stets fast dieselbe Schwingungsfrequenz zuschreibt, wie es die Raman-Spektren an organischen Substanzen nahelegen.

Für dampfförmige Petroleumprodukte haben BAHLKE und KAY<sup>2</sup> eine Faustformel angegeben, die die mittlere spezifische Wärme  $\bar{c}_p$  [kcal/kg · Grad] zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  als Funktion der Temperatur  $t^\circ\text{C}$  und des spezifischen Gewichts  $S$  bei 15,5° C wiedergibt:

$$(61,1) \quad c_p = (0,19 + 0,00014 \cdot t) (4 - S) \text{ [kcal/kg} \cdot \text{Grad];}$$

die wahre spezifische Wärme bei 0° C soll  $c_p = (0,109 + 0,00028 \cdot t) (4 - S)$  betragen. Die mittlere spezifische Wärme kann statt mit dieser Formel bequemer mit dem in Abb. 38 wiedergegebenen Nomogramm ermittelt werden.

COPE, LEWIS und WEBER<sup>3</sup> drücken die Molwärme  $C_p$  von Kohlenwasserstoffen als Funktion der  $n$  C-Atome und  $m$  H-Atome je Molekül durch folgende Interpolationsformel aus:

$$(61,2) \quad C_p = 1,74 + 1,74 \cdot n + 1,33 \cdot m + (-0,00486 + 0,00864 \cdot n + 0,003545 \cdot m)t.$$

## IV. Die Dissoziation.

### A. Die statistische Berechnung der Reaktionsgleichgewichtskonstanten $K_p$ im idealen Gaszustand.

§ 62. Die spezifische Wärme hatten wir als diejenige Wärmemenge definiert, die eine bestimmte Gasmenge zur Temperatursteigerung um 1° unter Ausschluß einer chemischen Veränderung benötigt; tatsächlich zerfallen aber viele Gase bei höheren Temperaturen merklich, und der Energiebedarf dieser „Dissoziation“ vermehrt die eigentliche, in den vorhergehenden Tabellen berechnete spezifische Wärme, um so mehr, als die Dissoziationsenergien meist Größen von einigen 10000 bis 100000 kcal/kmol aufweisen. Zerfallen also  $\alpha$  Teile eines Moles eines ursprünglich noch nicht dissoziierten Gases bei der Erwärmung, so wird offenbar die Enthalpie um  $\alpha \cdot U$  vermehrt, wobei  $U$  die zunächst als temperaturunabhängig angenommene Dissoziationswärme ist; da die spezifische Wärme als Enthalpieänderung im Temperaturintervall von 1° angesehen werden kann, so ist die Vermehrung der spezifischen Wärme bei der Temperatursteigerung von  $T^\circ$  auf  $(T+1)^\circ$   $(\alpha_{T+1} - \alpha_T) \cdot U$ , wenn  $\alpha_{T+1}$  und  $\alpha_T$  die Dissoziationsgrade bei  $(T+1)^\circ$  und  $T^\circ$  sind. Es kommt also für die Berechnung der Veränderung der

<sup>1</sup> M. TRAUTZ u. W. BADSTÜBNER: Ann. Physik Bd. 8 (1931) S. 185.

<sup>2</sup> BAHLKE and W. B. KAY: Ind. Engng. Chem. Bd. 21 (1929) S. 942.

<sup>3</sup> J. Q. COPE, W. K. LEWIS and H. C. WEBER: Ind. Engng. Chem. Bd. 23 (1931) S. 887.

kalorischen Daten durch die Dissoziation der Gase darauf an, sowohl die Dissoziationswärmen wie die Dissoziationsgrade zu bestimmen.

Wir betrachten ein Gemisch von  $m$  verschiedenen nicht dissoziierten Gasen, das sich aus  $n'_1$  Molen des ersten,  $n'_2$  Molen des zweiten . . .  $n'_m$  Molen des  $m$ -ten Gases zusammensetzt; die Teilvolumina sind bei der zunächst vorausgesetzten Gültigkeit des idealen Gasgesetzes den Teildrücken  $p'_1, p'_2 \dots p'_m$  proportional. Nach vollständiger Dissoziation des Gasgemisches bzw. nach vollständiger Reaktion seiner Komponenten untereinander seien  $n_1, n_2 \dots n_l$  Mole der gasförmigen Endprodukte mit den Partialdrücken  $p_1, p_2 \dots p_l$  vorhanden. Dann läßt sich die Gleichgewichtskonzentration der Anfangs- und Endprodukte bei einer bestimmten Temperatur durch die druckunabhängige (isobare) Reaktionsgleichgewichtskonstante  $K_p$  ausdrücken, deren Betrag durch die Bedingung der Gleichheit der freien Enthalpien  $\Sigma G = \Sigma G'$  zu

$$(4,11) \quad K_p = p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots p_l^{n_l} / p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots p_m'^{n_m'}$$

bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird durch die VAN'T HOFFSche Gleichung

$$(62,1) \quad d \ln K_p / dT = W_p / R \cdot T^2$$

festgelegt, worin  $W_p$  die Reaktionswärme [kcal/kmol] bei der Temperatur  $T$  und konstantem Druck bedeutet; diese steht mit der spektroskopisch meßbaren Wärmetönung  $W_0$  für  $T = 0$  in der Beziehung

$$(62,2a) \quad W_p = W_0 + \sum_{m=1}^m n_m \int_0^T C_{p_0} dT - \sum_{l=1}^l n_l' \int_0^T C_{p_0}' dT,$$

die aus den beiden ersten Hauptsätzen durch einen Kreisprozeß abgeleitet werden kann (KIRCHHOFF 1858). Bezeichnen wir die Summe über die spezifischen Wärmen der Endprodukte vermindert um die Summe der spezifischen Wärmen der Anfangsprodukte abkürzend mit  $\Delta \Sigma$ , so können wir kürzer schreiben

$$(62,2b) \quad W_p = W_0 + \Delta \int_0^T n C_{p_0} dT.$$

Ersetzen wir nun in (62,1)  $W_p$  durch  $W_0$ , so erhalten wir die Gleichung

$$(62,3a) \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_0 + \int_0^T \Delta \Sigma C_{p_0} dT}{R T^2}$$

oder

$$(62,3b) \quad \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{W_0 + \int_0^T \Delta \Sigma C_{p_0} dT}{4,573 \cdot T^2}$$

falls wir statt der natürlichen Logarithmen die um den Faktor 2,3026 kleineren dekadischen einführen und demgemäß  $2,3026 \cdot R$  mit dem Zahlenwert 4,573 einsetzen. Um die Integration zu erleichtern, zerlegen wir ferner die gesamte spezifische Wärme der Gase in einen temperaturunabhängigen Teil  $C_{p \text{ const}} = C_{\text{rot}} + C_{\text{tr}} + R$ , der oberhalb Zimmertemperatur für zweiatomige und gestreckte mehratomige Gase nach Tabelle 33 den Wert  $7 R/2$ , für alle nichtgestreckten mehratomigen Moleküle den Wert  $8 R/2$  [kcal/kmol · Grad] annimmt und in einen temperaturabhängigen Teil  $C_s$ , der praktisch meist mit der Schwingungswärme zusammenfällt. Integriert man nun die VAN'T HOFFSche Gleichung (62,3b) über  $dT$ , so erhält man

$$(62,4) \quad \log K_p = \frac{-W_0}{4,573 \cdot T} + \frac{\Delta \Sigma C_{p \text{ const}}}{1,986} \log T + \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta \Sigma C_s dT + J_k.$$

Auf Grund der beiden ersten Hauptsätze läßt sich lediglich ableiten, daß sich die Integrationskonstante  $J_k$  additiv aus Größen  $j_k$  zusammensetzt, die charakteristisch für das jeweilige Gas sind; nach dem NERNSTSchen Wärmesatz ist die

wahre chemische Konstante  $j_k$  gleich der Dampfdruckkonstanten  $j_p$ , und da wir die Gültigkeit dieses Theorems im vorangegangenen speziellen Teil fast für alle Gase durch die Übereinstimmung zwischen den statistisch und kalorimetrisch bestimmten Standardentropien erbracht haben, dürfen wir für diese Gase  $J_k = \Delta \sum j_k$  setzen, also gleich der Summe aller chemischen Konstanten der Endprodukte vermindert um die Summe der chemischen Konstanten der Anfangsprodukte.

Die NERNSTsche Gleichung (62,4) für homogene Reaktionen läßt sich auch auf heterogene Reaktionen mit Festkörpern ausdehnen, in welchem Falle wir noch die Differenzen derselben Integrale für die kondensierten Körper einzuführen haben:

$$(62,5) \quad \left\{ \begin{aligned} \log K_p = & -\frac{W_0}{4,573 T} + \frac{1}{1,986} \Delta \sum_{\text{Gas}} C_p \text{ const} + \frac{1}{4,573} \Delta \sum_{\text{kond}} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta \sum C_p \text{ kond} dT \\ & + \frac{\Delta \sum_{\text{Gas}} (S_0 - C_p \text{ const})}{4,573} - \frac{\Delta \sum S_0 \text{ kond}}{4,573} \end{aligned} \right.$$

Von diesen „wahren chemischen Konstanten“ sind die „konventionellen chemischen Konstanten“ wohl zu unterscheiden, die NERNST<sup>1</sup> für eine Näherungsformel einführte; noch vor wenigen Jahren war die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen, die in die exakte Gleichung für  $\log K_p$  eingeht, ungenügend bekannt, weshalb NERNST anstatt der wirklichen spezifischen Wärme der reagierenden Gase durchweg den konstanten Wert  $C_p = 3,5$  annahm, statt der Wärmetönung  $W_0$  bei  $T = 0^\circ$  diejenige bei Zimmertemperatur  $W_p$  einsetzte, Glieder, die die Molwärme von kondensierten Stoffen enthalten, fortfallen ließ und die hiermit entstandenen Fehler durch empirische Anpassung der Konstanten  $J_k$  an Versuchswerte zu kompensieren suchte. Da die Voraussetzungen für diese im Ergebnis meist unbefriedigende Vereinfachung heute nicht mehr gegeben sind, verweisen wir lediglich auf die entsprechenden zusammenfassenden Darstellungen von NERNST<sup>1</sup>, POLLITZER<sup>2</sup> und CEDERBERG<sup>3</sup>.

Eine etwas bessere Annäherung an die strenge Formel (62,4) liefert das Verfahren von ULICH<sup>4</sup>, das auch heute noch nützlich sein kann, wenn für weniger erforschte Gase die einzusetzenden virtuellen Entropien  $S_T$  nicht bei jeder Temperatur bekannt sind. ULICH geht von der Formel

$$(62,6) \quad \log K_p = -\frac{W_p}{4,573 \cdot T} + \frac{1}{4,573 \cdot T} + \Delta \sum S_T$$

aus und benutzt den Umstand, daß sich die Entropien  $S_T$  und Reaktionswärmen  $W_p$  bei höheren Temperaturen nur verhältnismäßig wenig ändern (dies beruht unter anderem darauf, daß die Molwärmen bei tieferen Temperaturen wegen  $d \ln T$  mit einem verhältnismäßig größeren Gewicht in die Entropie eingehen, und daß die konstante Schmelz- und Verdampfungsentropie relativ große konstante Beiträge liefern); deshalb ersetzt ULICH die eigentlich temperaturabhängige Summe über die Entropie der Reaktionsteilnehmer durch die entsprechende Summe über die Standardentropien, die heute in Tabellen verfügbar sind:

$$(62,7) \quad \log K_p = -\frac{W_p^{298}}{4,573 \cdot T} + \frac{1}{4,573} \Delta \sum S_{298}$$

<sup>1</sup> W. NERNST: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918.

<sup>2</sup> F. POLLITZER: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNSTschen Wärmethorem. Stuttgart 1912.

<sup>3</sup> J. W. CEDERBERG: Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten. Uppsala 1916.

<sup>4</sup> H. ULICH: Chemische Thermodynamik. Dresden und Leipzig 1930.

Eine noch weitergehende Annäherung erzielt man, wenn man statt  $S_{298}$   
 $S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$  und statt  $W_{298}$   $W_{298} + \int_{298}^T C_p dT$  einführt und diese zahlenmäßig

nicht stark ins Gewicht fallenden Integrale unter Annahme geschätzter mittlerer spezifischer Wärmen ausrechnet. Diese weitergehende Annäherung dürfte aber kaum noch benutzt werden, seitdem für die meisten Gase genaue Tabellen der Entropie und Enthalpie zur Verfügung stehen, wie sie in diesem Buch zusammengestellt sind.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten geschieht jetzt ebenso einfach wie exakt durch Benutzung unserer statistisch berechneten Tabellen für die freie Enthalpie  $G = U - TS$ , bzw. der Größe  $(G - U_0)/T$ , der „reduzierten“ freien Enthalpie; wenn man diese in unsere Gleichung (62,4) einführt, erhält man nämlich (62,8)

$$R \cdot \ln K_p = -\Delta G/T = -\Delta(G - U_0)/T - \Delta U_0/T;$$

wobei die Größe  $\Delta U_0$  die Dissoziationswärme bei  $T = 0^\circ$  ist. Die Einfachheit der Berechnung von  $K_p$  aus der Änderung der freien Enthalpie möge an einem Zahlenbeispiel gezeigt werden, und zwar sei die Aufgabe gestellt, die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Sauerstoffs, also die Reaktion  $O_2 = 2 O$  zu berechnen. In diesem Falle ist also

$$R \cdot \ln K_p = 4,573 \cdot \log K_p = [(G - U_0)/T]_{O_2} - 2 [(G - U_0)/T]_O - W_0/T,$$

worin der erste Term nach Tabelle 49 — 56,122, der zweite nach Tabelle 86 +  $2 \times 43,012$  beträgt, während die Dissoziationswärme  $W_0 = +117350 \pm 700$  einen Beitrag von  $W_0/T = 58,675 \cdot 10^3$  [kcal/kmol · Grad] liefert. So ergibt sich  $4,573 \cdot \log K_p = -56,122 + 86,024 - 58,675 = -28,773$ ,  $\log K_p = -6,2919$  und  $K_p = p_O^2/p_{O_2} = 5,106 \cdot 10^{-7}$  (Tabelle 87). Dieses Zahlenbeispiel zeigt uns deutlich, daß die Größe  $\log K_p$  rechnerisch als Differenz zweier großer Zahlen erscheint, so daß kleine Fehler in den großen Zahlen relativ große Fehler in der kleineren Zahl  $\log K_p$  hervorrufen können, die wiederum verstärkt in dem Numerus des  $\log$  auftreten; eine erfolgreiche Absolutberechnung der Gleichgewichtskonstanten ist also nur dann möglich, wenn man die freien Enthalpien der Reaktionsteilnehmer sehr genau kennt, wie dies neuerdings durch den Fortschritt der statistischen Berechnung der Fall ist.

## B. Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Reaktionsgleichgewichtskonstanten im idealen Gaszustand.

§ 63. Nach gelungener Berechnung der Gleichgewichtskonstanten besteht unsere nächste Aufgabe darin, den Dissoziationsgrad  $\alpha$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu ermitteln. Dazu gehen wir gleich von einem konkreten Beispiel aus, und zwar wiederum von der Dissoziation des Sauerstoffs. Zerfallen  $\alpha$  Teile eines Moles  $O_2$  in  $2 O$ , so bleiben  $1 - \alpha$  Mole  $O_2$  übrig, während die zerfallenen  $\alpha$  Mole  $O_2$   $2\alpha$  Mole  $O$  bilden, so daß die gesamte Molzahl auf  $1 + \alpha$  anwächst. Die Partialdrucke seien des vorausgesetzten idealen Gaszustandes wegen den Volumina bzw. den Molzahlen proportional:  $p_{O_2} = \lambda(1 - \alpha)$ ,  $p_O = \lambda 2\alpha$ , und der Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  wird durch die dritte Gleichung für den Gesamtdruck  $p = \lambda(1 + \alpha)$  bestimmt. Dann ist nach Definition die Gleichgewichtskonstante

$$(63,1) \quad K_p = \frac{p_O^2}{p_{O_2}} = \frac{4\alpha^2 \lambda^2}{\lambda(1 - \alpha)} = \lambda \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} = p \frac{4\alpha^2}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)} = p \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2};$$

für kleine Dissoziationsgrade, wie sie praktisch meist auftreten, ist  $\alpha^2 \ll 1$ , so daß man  $K_p = 4 p \alpha^2$  setzen kann und  $\alpha = 1/2 \sqrt{K_p/p}$  erhält. Dieselbe Formel

gilt offenbar, da keine speziellen Annahmen über das Gas gemacht sind, für alle Reaktionen des Schemas  $X_2 = 2 X$  ( $H_2 = 2 H$ ,  $N_2 = 2 N$ ,  $Cl_2 = 2 Cl$  usw.) (vgl. Tab. 87), so daß hier allgemein der Dissoziationsgrad mit sinkendem Druck wächst.

Ein ganz ähnlicher Zusammenhang gilt für alle Reaktionen des Schemas  $XY = X + Y$ , wie z. B.  $NO = N + O$  oder  $C_2H_6 = H_2 + C_2H_4$  (Tabelle 87 u. 90); zerfallen hier nämlich  $\alpha$  Mole NO, so bleiben  $1 - \alpha$  Mole NO übrig, es entstehen je  $\alpha$  Mole N und O und die gesamte Molzahl steigt auf  $1 + \alpha$ , so daß

$$(63,2) \quad K_p = \frac{p_N \cdot p_O}{p_{NO}} = \frac{\lambda \cdot \alpha \cdot \lambda \cdot \alpha}{\lambda(1-\alpha)} = \frac{\lambda \alpha^2}{1-\alpha} = p \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

wird, nur um den konstanten Faktor 4 verschieden von dem zuerst besprochenen Prozeß. Für  $\alpha \ll 1$  gilt entsprechend  $K_p = p \cdot \alpha^2$ ,  $\alpha = \sqrt{K_p/p}$ .

Ein ganz anderes Ergebnis erhalten wir, wenn NO nicht in  $N + O$ , sondern in  $1/2 N_2 + 1/2 O_2$ , entsprechend dem allgemeinen Schema  $XY = 1/2 X_2 + 1/2 Y_2$  dissoziiert (Tabelle 88). Wenn hier  $\alpha$  Mole NO zerfallen, so sinkt zwar die Molzahl des NO ebenfalls auf  $1 - \alpha$ , aber die gesamte Molzahl bleibt 1, weil sich aus den  $\alpha$  zerfallenden Molen NO nur  $1/2$  Mol  $N_2$  und  $1/2$  Mol  $O_2$  bilden. Damit wird die Gleichgewichtskonstante

$$(63,3) \quad K_p = \frac{\sqrt{p_{N_2}} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{NO}} = \frac{\sqrt{\lambda \frac{\alpha}{2}} \sqrt{\lambda \frac{\alpha}{2}}}{\lambda(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)},$$

d. h. die ohne Veränderung der Molzahl verlaufende Zerfallsreaktion ist druckunabhängig; für kleine Dissoziationsgrade ergibt sich wegen  $\alpha \ll 1$   $K_p = \alpha/2$  und  $\alpha = 2 K_p$ .

Als vierten Fall betrachten wir das Zerfallsschema  $2 X_2 Y = 2 X Y + X_2$  (Tabelle 89), wie es z. B. in der Reaktion  $2 CO_2 = 2 CO + O_2$  oder  $2 H_2O = 2 OH + H_2$  auftritt. Zerfallen hier  $\alpha$  Mole eines Moles  $CO_2$ , so bleiben von den 2 Molen  $CO_2$  noch  $2(1 - \alpha)$  übrig; die zerfallenden  $2\alpha$  Mole  $CO_2$  bilden auf  $\alpha$  Mole  $O_2$  je  $2\alpha$  Mole CO, so daß die gesamte Molzahl auf  $2(1 - \alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$  anwächst, und ihr proportional der Gesamtdruck auf  $p = \lambda(2 + \alpha)$ . Die Teildrucke betragen entsprechend für  $2 CO_2$   $2\lambda(1 - \alpha)$ , für  $2 CO$   $\lambda 2\alpha$ , für  $O_2$   $\lambda\alpha$ , so daß die Konstante

$$(63,4) \quad K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = \frac{4 \alpha^2 \lambda^2 \lambda \alpha}{4 \lambda^2 (1-\alpha)^2} = \lambda \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} = p \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}$$

wird; für kleine Dissoziationsgrade wird  $K_p = p \frac{\alpha^3}{2}$  und  $\alpha = \sqrt[3]{2 K_p/p}$ . Gehen wir statt von  $2 CO_2 = 2 CO + O_2$  von der chemisch gleichwertigen Formel  $CO_2 = CO + 1/2 O_2$  aus, so bleibt natürlich der Dissoziationsgrad unverändert; aber die bei  $K_p$ ; im Exponenten der Partialdrucke auftretenden Molzahlen sind nur halb so groß, und die jetzt definierte Gleichgewichtskonstante  $K_{II}$  steht zu der zuerst angeführten Größe  $K_I$  in der Beziehung  $K_I = K_{II}^2$ , so daß beispielsweise für  $\alpha \ll 1$   $K_p^2 = p \frac{\alpha^3}{2}$  und  $\alpha = \sqrt[3]{2 K_p^2/p}$  gilt. Hierauf muß man bei zahlenmäßigen Rechnungen besonders achten, da z. B. die Wasserdampfdissoziation von manchen Autoren auf  $2 H_2O$ , von anderen auf  $H_2O$  bezogen wird, wodurch um den Faktor  $1 : \sqrt{2}$  verschiedene Werte für  $K_p$  tabelliert werden. Man kann in dieser Hinsicht um so leichter Fehler begehen, als auch manchmal  $\ln K_p$  für 1 Mol Wasserdampf,  $\log K_p$  für 2 Mole Wasserdampf angeführt werden und durch den Modulus 2,3026 der zahlenmäßige Unterschied ungefähr ausgeglichen wird.

Für die technisch wichtige Ammoniaksynthese  $3 H_2 + N_2 = 2 NH_3$  wird  $K_p = \frac{p_{NH_3}^2 \cdot p_{N_2}}{p_{N_2}^2}$ , der Partialdruck des  $H_2$   $\frac{3}{4}(1 - \alpha)$ , des  $N_2$   $\frac{1}{4}(1 - \alpha)$  und der des  $NH_3$   $\alpha$ , woraus sich  $K_p = \frac{3^3}{4^4} \cdot \frac{(1 - \alpha)^4}{\alpha^2} p^2$  ergibt (vgl. Abb. 39).

Nach Art der hier durchgerechneten Beispiele lassen sich alle ähnlichen Fälle erledigen, so findet man z. B. für das technisch wichtige Wassergasgleichgewicht

(Tabelle 90)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$   $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \left( \frac{1}{\alpha_{\text{CO}_2}} - 1 \right)$ , worin  $\alpha_{\text{CO}_2}$  die Dissoziation der Kohlensäure (Tabelle 87) bedeutet. Auch diese Reaktion verläuft ohne Änderung der Molzahl und daher druckunabhängig.

An Stelle weiterer Beispiele wollen wir schließlich noch zwei spezielle Fragen betrachten, die die gegenseitige Beeinflussung von Dissoziationen betreffen. Zunächst sei die Aufgabe gestellt, die etwaige Beeinflussung einer Dissoziation durch ein inertes Gas zu ermitteln, wofür wir als Beispiel den Zerfall von einem Mol  $\text{H}_2$  in 2 H bei Gegenwart von einem Mol Ar wählen:  $\text{H}_2 + \text{Ar} = 2 \text{H} + \text{Ar}$ . Wenn  $\alpha$  Mole  $\text{H}_2$  zerfallen, bleiben  $1 - \alpha$  Mole  $\text{H}_2$  übrig mit dem Gesamtdruck  $\lambda(1 - \alpha)$ ; der Teildruck des Ar beträgt vor und nach der Reaktion unverändert  $\lambda$ , der Teildruck des atomaren Wasserstoffes beläuft sich auf  $\lambda 2\alpha$ , so daß ein Gesamtdruck von  $p = \lambda(2 + \alpha)$  entsteht. Danach hat man die Gleichgewichtskonstante mit

$$(63,5) \quad K_p = \frac{p_{\text{H}}^2 \cdot p_{\text{Ar}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Ar}}} = \frac{4 \lambda^2 \alpha^2 \lambda}{\lambda(1 - \alpha) \lambda} = \lambda \frac{4 \alpha^2}{(1 - \alpha)} = p \frac{4 \alpha^2}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)}$$

anzusetzen, wodurch sich für kleine Dissoziationsgrade  $K_p = 2 p \alpha^2$  ergibt. Da sich der Teildruck des inerten Gases in Zähler und Nenner heraushebt, ist also im Gemisch von reagierenden und inerten Gasen nicht der Gesamtdruck, sondern nur der Teildruck der reagierenden Gase für das Gleichgewicht maßgebend. Tatsächlich erhält man nach S. 126 mit  $K_p = 4 p \alpha^2 / (1 - \alpha)$  und dem Wasserstoffteildruck  $p/2$  (für kleine Dissoziationsgrade) ebenfalls  $K_p = 2 p \alpha^2$ .

Schwieriger ist die doppelte Dissoziation des Wasserdampfes zu behandeln, die gleichzeitig nach dem Schema  $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  und  $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{OH} + \text{H}_2$  vor sich geht; bei kleinen Dissoziationsgraden kann man nach JUSTI und LÜDER<sup>1</sup> die beiden Dissoziationen additiv behandeln, da für beide Zerfallsreaktionen immer genügend nichtdissoziierte Moleküle zur Verfügung stehen; bei höheren Dissoziationsgraden müssen aber beide Reaktionen voneinander abhängig werden, da ein Molekül entweder nur nach dem einen oder nach dem anderen Schema zerfallen kann. Wir geben hier kurz die von JUSTI und SCHEFFERS<sup>2</sup> durchgeführte Näherungsrechnung wieder. Für die Ermittlung der 4 Unbekannten  $x = p_{\text{H}_2\text{O}}/p$ ,  $y = p_{\text{H}_2}/p$ ,  $z = p_{\text{O}_2}/p$ ,  $u = p_{\text{OH}}/p$  benötigt man 4 Bestimmungsgleichungen, von denen die beiden ersten durch die Formeln für die voneinander unabhängigen Gleichgewichtskonstanten  $K_{p_1} = p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$  und  $K_{p_{11}} = p_{\text{OH}}^2 \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$  gegeben sind. Die beiden anderen Gleichungen verknüpfen die beiden Reaktionen miteinander, und zwar erhält man  $p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2}$  für den Gesamtdruck und  $2 p_{\text{H}_2} = p_{\text{OH}} + 4 p_{\text{O}_2}$  als Bedingung dafür, daß stets die Summe aller H-Atome doppelt so groß ist wie die Summe aller O-Atome. Die Ausrechnung ergibt dann folgende Partialdrucke:

$$(63,6a) \quad z/u = -0,125 + \sqrt{0,0156 + K_{p_1}/2 K_{p_{11}}}$$

$$(63,6b) \quad y/u = 0,5 + 2z/u$$

$$(63,6c) \quad x/u = V p \cdot y/u \cdot K_{p_{11}} - 2(y/u - z/u)^3$$

$$(63,6d) \quad u = 1/(1 + x/u + y/u + z/u);$$

der zweite Term in (63,6c) ist annähernd 0. Damit erhält man nach Einsetzen der Zahlenwerte für die  $K_p$  aus Tabelle 87 und 89 für  $T = 1000^\circ$  abs bei  $p = 1$  [Atm.]  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,999632$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0,000207$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0,0000845$  und  $p_{\text{OH}} = 0,0000765$  [Atm.]. Bei sehr hohen Temperaturen bzw. kleinen Gesamtdrücken zerfällt der gebildete  $\text{H}_2$  in 2 H und  $\text{O}_2$  in 2 O; diese Reaktionen sind in Tabelle 87 zahlenmäßig zusammengestellt.

<sup>1</sup> E. JUSTI u. H. LÜDER: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209.

<sup>2</sup> E. JUSTI u. H. SCHEFFER: Forschg. Ing.-Wes. Bd. 9 (1938), im Erscheinen.

Tabelle 86. Reduzierte freie (thermisch wirksame) Enthalpie  $-(G - U_0)/T$  des atomaren H (nach GIAUQUE), des N (nach GIAUQUE und CLAYTON) des O (nach JOHNSTON und WALKER), des Cl (nach GIAUQUE und OVERSTREET) und des atomaren Kohledampfes (nach GORDON<sup>1</sup>) in [kcal/kmol · Grad].

$T^\circ$ abs	H	N	O	Cl	C
298,1	21,034	31,655	33,090	34,437	—
300	21,065	31,686	33,124	34,468	—
350	21,831	32,425	33,952	35,246	—
400	22,494	33,115	34,666	35,924	—
450	23,079	33,700	35,293	36,527	—
500	23,603	34,224	35,852	37,070	—
550	24,076	34,697	36,355	37,563	—
600	24,508	35,129	36,812	38,015	—
650	24,906	35,527	37,232	38,432	—
700	25,274	35,895	37,620	38,820	—
750	25,617	36,238	37,980	39,182	—
800	25,937	36,558	38,315	39,521	—
850	26,238	36,859	38,630	39,840	—
900	26,522	37,143	38,925	40,141	—
950	26,791	37,412	39,205	40,426	—
1000	27,046	37,667	39,470	40,687	—
1050	27,288	37,909	39,694	40,955	—
1100	27,519	38,140	39,960	41,201	—
1150	27,740	38,361	40,189	41,435	—
1200	27,951	38,572	40,407	41,659	—
1250	28,154	38,775	40,616	41,875	—
1300	28,349	38,970	40,817	42,082	—
1400	28,717	39,338	41,196	42,473	—
1500	29,060	39,681	41,549	42,836	—
1600	29,380	40,001	41,877	43,175	—
1700	29,681	40,303	42,186	43,494	—
1800	29,965	40,586	42,476	43,794	—
1900	30,234	40,855	42,751	44,078	—
2000	30,489	41,110	43,012	44,346	44,222
2100	30,731	41,352	43,259	44,601	—
2200	30,962	41,583	43,494	44,844	—
2300	31,183	41,804	43,719	45,076	—
2400	31,394	42,015	43,934	45,298	—
2500	31,597	42,219	44,141	45,510	—
2600	31,792	42,414	44,338	45,714	—
2700	31,979	42,601	44,529	45,910	—
2800	32,160	42,782	44,713	46,098	—
2900	32,334	42,957	44,890	46,280	—
3000	32,503	43,125	45,062	46,456	44,257
3100	32,665	43,287	45,226	—	—
3200	32,823	43,445	45,386	—	—
3300	32,976	43,599	45,541	—	—
3400	33,124	43,747	45,691	—	—
3500	33,268	43,891	45,837	—	—
3600	33,408	44,032	45,979	—	—
3700	33,544	44,168	46,117	—	—
3800	33,677	44,302	46,252	—	—
3900	33,806	44,432	46,383	—	—
4000	33,932	44,559	46,511	—	45,712
4100	34,054	44,682	46,635	—	—
4200	34,174	44,803	46,757	—	—
4300	34,291	44,921	46,876	—	—
4400	34,405	45,036	46,992	—	—
4500	34,517	45,150	47,105	—	—
4600	34,626	45,261	47,216	—	—
4700	34,733	45,369	47,325	—	—
4800	34,837	45,475	47,431	—	—
4900	34,940	45,580	47,536	—	—
5000	35,040	45,682	47,643	—	46,856

<sup>1</sup> A. R. GORDON: J. Chem. Phys. Bd. 5 (1937) S. 350.

Tabelle 87. Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_p$ , Dissoziationswärmen  $10^{-3} W_0$  [kcal/kmol] und Dissoziationsgrade  $\alpha$  idealer Gase bei  $p = 1$  [Atm.] für Reaktionen des Schemas  $X_2 = 2X$  und  $XY = X + Y$ .

Reaktion $10^{-4} W_0$	$O_2 = 2O$		$H_2 = 2H$		$N_2 = 2N$		$Cl_2 = 2Cl$		$Br_2 = 2Br$	
	$K_p = \frac{p_O^2}{p_{O_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_N^2}{p_{N_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{Br}^2}{p_{Br_2}}$	$\alpha$
298,1	2,8 · 10 <sup>-81</sup>	2,6 · 10 <sup>-41</sup>	1,6 · 10 <sup>-71</sup>	2,0 · 10 <sup>-38</sup>	1,4 · 10 <sup>-119</sup>	1,9 · 10 <sup>-60</sup>	2,1 · 10 <sup>-97</sup>	2,3 · 10 <sup>-19</sup>	6,46 · 10 <sup>-29</sup>	4,02 · 10 <sup>-15</sup>
400	2,4 · 10 <sup>-59</sup>	2,5 · 10 <sup>-30</sup>	3,8 · 10 <sup>-52</sup>	9,7 · 10 <sup>-27</sup>	9,8 · 10 <sup>-88</sup>	1,6 · 10 <sup>-44</sup>	1,3 · 10 <sup>-28</sup>	5,7 · 10 <sup>-14</sup>	2,45 · 10 <sup>-20</sup>	7,80 · 10 <sup>-11</sup>
600	1,4 · 10 <sup>-37</sup>	1,9 · 10 <sup>-19</sup>	3,6 · 10 <sup>-33</sup>	3,0 · 10 <sup>-17</sup>	1,3 · 10 <sup>-56</sup>	5,7 · 10 <sup>-29</sup>	4,8 · 10 <sup>-16</sup>	1,1 · 10 <sup>-8</sup>	6,18 · 10 <sup>-12</sup>	1,24 · 10 <sup>-6</sup>
800	9,2 · 10 <sup>-27</sup>	4,8 · 10 <sup>-14</sup>	1,2 · 10 <sup>-23</sup>	1,7 · 10 <sup>-13</sup>	5,1 · 10 <sup>-41</sup>	3,6 · 10 <sup>-21</sup>	1,04 · 10 <sup>-10</sup>	5,1 · 10 <sup>-6</sup>	1,02 · 10 <sup>-7</sup>	1,60 · 10 <sup>-4</sup>
1000	3,3 · 10 <sup>-20</sup>	9,1 · 10 <sup>-9</sup>	7,0 · 10 <sup>-18</sup>	1,3 · 10 <sup>-9</sup>	1,3 · 10 <sup>-31</sup>	1,8 · 10 <sup>-16</sup>	2,45 · 10 <sup>-7</sup>	2,47 · 10 <sup>-4</sup>	3,58 · 10 <sup>-5</sup>	3,00 · 10 <sup>-3</sup>
1200	8,0 · 10 <sup>-16</sup>	1,4 · 10 <sup>-8</sup>	5,05 · 10 <sup>-14</sup>	1,1 · 10 <sup>-7</sup>	2,4 · 10 <sup>-25</sup>	2,9 · 10 <sup>-13</sup>	2,48 · 10 <sup>-5</sup>	2,48 · 10 <sup>-3</sup>	1,81 · 10 <sup>-3</sup>	2,12 · 10 <sup>-2</sup>
1400	1,1 · 10 <sup>-12</sup>	5,3 · 10 <sup>-7</sup>	2,96 · 10 <sup>-11</sup>	2,9 · 10 <sup>-6</sup>	7,5 · 10 <sup>-21</sup>	4,4 · 10 <sup>-11</sup>	8,80 · 10 <sup>-4</sup>	1,49 · 10 <sup>-2</sup>	3,03 · 10 <sup>-2</sup>	8,87 · 10 <sup>-2</sup>
1600	2,5 · 10 <sup>-10</sup>	8,0 · 10 <sup>-6</sup>	3,59 · 10 <sup>-9</sup>	3,0 · 10 <sup>-5</sup>	1,8 · 10 <sup>-17</sup>	2,1 · 10 <sup>-9</sup>	1,29 · 10 <sup>-2</sup>	5,67 · 10 <sup>-2</sup>	2,55 · 10 <sup>-1</sup>	0,2448
1800	1,7 · 10 <sup>-8</sup>	6,6 · 10 <sup>-5</sup>	1,52 · 10 <sup>-7</sup>	1,9 · 10 <sup>-4</sup>	7,6 · 10 <sup>-15</sup>	4,4 · 10 <sup>-8</sup>	0,106	0,161	—	—
2000	5,2 · 10 <sup>-7</sup>	3,6 · 10 <sup>-4</sup>	3,10 · 10 <sup>-6</sup>	8,8 · 10 <sup>-4</sup>	9,8 · 10 <sup>-13</sup>	5,0 · 10 <sup>-7</sup>	0,570	0,353	—	—
2200	8,3 · 10 <sup>-6</sup>	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	3,66 · 10 <sup>-5</sup>	3,02 · 10 <sup>-3</sup>	5,20 · 10 <sup>-11</sup>	3,6 · 10 <sup>-6</sup>	2,27	0,602	—	—
2400	8,5 · 10 <sup>-5</sup>	4,6 · 10 <sup>-3</sup>	2,89 · 10 <sup>-4</sup>	8,50 · 10 <sup>-3</sup>	1,44 · 10 <sup>-9</sup>	1,9 · 10 <sup>-5</sup>	7,23	0,802	—	—
2600	6,1 · 10 <sup>-4</sup>	1,23 · 10 <sup>-2</sup>	1,67 · 10 <sup>-3</sup>	2,04 · 10 <sup>-2</sup>	2,40 · 10 <sup>-8</sup>	7,7 · 10 <sup>-5</sup>	19,2	0,909	—	—
2800	3,3 · 10 <sup>-3</sup>	2,86 · 10 <sup>-2</sup>	7,51 · 10 <sup>-3</sup>	4,33 · 10 <sup>-2</sup>	2,68 · 10 <sup>-7</sup>	2,6 · 10 <sup>-4</sup>	44,6	0,958	—	—
3000	1,4 · 10 <sup>-2</sup>	5,92 · 10 <sup>-2</sup>	2,78 · 10 <sup>-2</sup>	8,31 · 10 <sup>-2</sup>	2,18 · 10 <sup>-6</sup>	7,5 · 10 <sup>-4</sup>	92,5	0,979	—	—
3500	0,263	0,249	0,383	0,2957	1,45 · 10 <sup>-4</sup>	6,0 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—
4000	2,36	0,609	2,768	0,6395	3,43 · 10 <sup>-3</sup>	2,93 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—
5000	51,53	0,941	44,66	0,9580	2,95 · 10 <sup>-1</sup>	0,262	—	—	—	—
Autor	JOHNSTON u. WALKER <sup>1</sup>				ZEISE <sup>2</sup>		GLAUCQUE u. OVERSTREET <sup>3</sup>		GORDON u. BARNES <sup>4</sup>	

<sup>1</sup> H. L. JOHNSTON and M. K. WALKER: J. Amer. chem. Soc. Bd. 55 (1933) S. 172; Bd. 57 (1935) S. 682.  
<sup>2</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 40 (1934) S. 885; für  $N_2 = 2N$  bei 1000°, 1200°, 2600° berichtigt von JUSTI.  
<sup>3</sup> W. F. GLAUCQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 1731.  
<sup>4</sup> A. GORDON and R. BARNES: J. chem. Physics Bd. 1 (1933) S. 692.



Tabelle 87 (Fortsetzung).

Reak- tion $10^{-3} W_0$	$J_1 = 2 J$		$H_2O \rightleftharpoons H_2 + O$		$H_2O = H + OH$		$NO = N + O$	
	35,39		115,760		114,400		121,0	
	$K_p = \frac{p_J^2}{p_{J_1}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_O}{p_{H_2O}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_H \cdot p_{OH}}{p_{H_2O}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_O \cdot p_N}{p_{NO}}$	$\alpha$
208,1	$7,95 \cdot 10^{-22}$	$1,41 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	$2,4 \cdot 10^{-77}$	$4,9 \cdot 10^{-39}$
400	$4,26 \cdot 10^{-15}$	$3,26 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$6,5 \cdot 10^{-62}$	$2,5 \cdot 10^{-31}$
600	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$6,39 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-39}$	$3,6 \cdot 10^{-20}$
800	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$2,0 \cdot 10^{-28}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
1000	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-20}$	$1,27 \cdot 10^{-10}$	$7,55 \cdot 10^{-20}$	$2,75 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-21}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
1200	$7,22 \cdot 10^{-2}$	$0,1332$	$3,62 \cdot 10^{-16}$	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$1,52 \cdot 10^{-15}$	$3,90 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-17}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$
1400	$0,654$	$0,3749$	$4,76 \cdot 10^{-13}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-12}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
1600	$3,48$	$0,6821$	$7,85 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
1800	$12,87$	$0,9303$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$9,57 \cdot 10^{-9}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
2000	$36,60$	$0,9495$	$2,12 \cdot 10^{-7}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
2200	—	—	—	—	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$7,73 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
2400	—	—	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$8,45 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
2600	—	—	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—	—
2800	—	—	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$0,0295$	—	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
3000	—	—	—	$0,0748$	$26 \cdot 10^{-3}$	—	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$0,0191$
3500	—	—	$5,60 \cdot 10^{-3}$	—	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$0,129$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$0,0407$
4000	—	—	—	—	—	—	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$0,182$
5000	—	—	—	—	—	—	$0,336$	$0,502$
Autor	ZEISE <sup>1</sup>		ZEISE <sup>2</sup>		ZEISE <sup>2</sup>		ZEISE <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 40 (1934) S. 885.

<sup>2</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 43 (1937) S. 704.

Tabelle 88. Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_p$ , Dissoziationswärmen  $10^{-3} W_0$  [kcal/kmol] und Dissoziationsgrade  $\alpha$  idealer Gase bei  $p = 1$  [Atm.] für Reaktionen des Schemas  $XY = \frac{1}{2} X_2 + \frac{1}{2} Y_2$ . Zugehörige Formeln siehe S. 127 und 136.

Reaktion $10^{-3} W_0$	NO = $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$		HCl = $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2$		SO = $\frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} O_2$		HBr = $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2$	
	$K_p = \frac{p_{NO}}{(p_{N_2} \cdot p_{O_2})^{1/2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{HCl}}{(p_{H_2} \cdot p_{Cl_2})^{1/2}}$	100(1 - $\alpha$ )	$K_p = \frac{p_{SO}}{(p_{S_2} \cdot p_{O_2})^{1/2}}$	100(1 - $\alpha$ )	$K_p = \frac{p_{HBr}}{(p_{H_2} \cdot p_{Br_2})^{1/2}}$	100(1 - $\alpha$ )
298,1	$2,08 \cdot 10^{-16}$	$1,04 \cdot 10^{-16}$	$4,81 \cdot 10^{16}$	100,0	$1,51 \cdot 10^5$	100,0	$2,67 \cdot 10^9$	100,0
400	$3,01 \cdot 10^{-12}$	$1,50 \cdot 10^{-12}$	$3,63 \cdot 10^{12}$	100,0	$8,89 \cdot 10^4$	100,0	$1,45 \cdot 10^7$	100,0
600	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$3,33 \cdot 10^8$	100,0	$5,60 \cdot 10^2$	99,6	$8,45 \cdot 10^3$	100,0
800	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^6$	100,0	$1,40 \cdot 10^2$	98,6	$6,22 \cdot 10^3$	99,99
1000	$6,11 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^5$	100,0	$6,12 \cdot 10^1$	96,8	$1,28 \cdot 10^3$	99,84
1200	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^4$	100,0	—	—	$4,45 \cdot 10^2$	99,55
1400	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^3$	99,97	—	—	$2,08 \cdot 10^2$	99,05
1500	—	—	—	—	20,3	91,0	$1,53 \cdot 10^2$	98,71
1600	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^3$	99,92	—	—	$1,17 \cdot 10^2$	98,32
1800	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^3$	99,82	—	—	—	—
2000	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$6,02 \cdot 10^2$	99,67	11,7	85,4	—	—
2200	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^2$	99,44	—	—	—	—
2400	$4,29 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^2$	99,14	—	—	—	—
2500	—	—	—	—	8,43	80,7	—	—
2600	$6,15 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^2$	98,76	—	—	—	—
2800	$8,38 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^2$	98,31	—	—	—	—
3000	0,110	$5,22 \cdot 10^{-2}$	$8,72 \cdot 10^1$	97,76	6,78	77,3	—	—
2500	0,188	$8,59 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—
4000	0,280	0,122	—	—	5,14	72,1	—	—
5000	0,488	0,196	—	—	4,36	68,6	—	—
Autor	ZEISE <sup>1</sup>		GIAUQUE u. OVERSTREET <sup>2</sup>		MONTGOMERY u. KASSEL <sup>3</sup>		GORDON u. BARNES <sup>4</sup>	

<sup>1</sup> H. ZEISE: Z. Elektrochem. Bd. 40 (1934) S. 885.  
<sup>2</sup> W. F. GIAUQUE and R. OVERSTREET: J. Amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 1731.  
<sup>3</sup> C. W. MONTGOMERY and L. S. KASSEL: J. chem. Physics Bd. 1 (1933) S. 417.  
<sup>4</sup> A. R. GORDON and C. BARNER: J. chem. Physics Bd. 1 (1933) S. 692.

Tabelle 89. Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_p$ , Dissoziationswärmen  $10^{-3} W_0$  [kcal/(kmol)] und Dissoziationsgrade  $\alpha$  idealer Gase bei  $p = 1$  (Atm.) für Reaktionen des Schemas  $X_2 Y = X Y + \frac{1}{2} X_2$ ; zugehörige Formel siehe S. 127 und 136.

Reaktion	$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + H_2$ 57,110		$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + OH$ 63,0		$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$ 133,513		$H_2S = \frac{1}{2} S_2 + H_2$ 19,24		$SO_2 = \frac{1}{2} S_2 + O_2$ 85,77	
	$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{OH} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}}$	$K_p = \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}}$		
298,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	8,73 · 10 <sup>-11</sup>	2,48 · 10 <sup>-7</sup>	2,85 · 10 <sup>-11</sup>	1,17 · 10 <sup>-7</sup>	1,83 · 10 <sup>-45</sup>	1,89 · 10 <sup>-30</sup>	4,79 · 10 <sup>12</sup>	4,37 · 10 <sup>59</sup>	—	—
1200	1,28 · 10 <sup>-8</sup>	6,89 · 10 <sup>-6</sup>	6,89 · 10 <sup>-4</sup>	4,50 · 10 <sup>-6</sup>	3,91 · 10 <sup>-33</sup>	3,13 · 10 <sup>-22</sup>	8,32 · 10 <sup>8</sup>	3,09 · 10 <sup>43</sup>	—	—
1400	4,58 · 10 <sup>-7</sup>	7,48 · 10 <sup>-5</sup>	3,39 · 10 <sup>-7</sup>	6,11 · 10 <sup>-5</sup>	8,60 · 10 <sup>-21</sup>	5,29 · 10 <sup>-14</sup>	1,55 · 10 <sup>5</sup>	5,25 · 10 <sup>27</sup>	—	—
1500	1,92 · 10 <sup>-6</sup>	1,95 · 10 <sup>-4</sup>	1,62 · 10 <sup>-6</sup>	1,74 · 10 <sup>-4</sup>	1,28 · 10 <sup>-14</sup>	6,88 · 10 <sup>-10</sup>	1,95 · 10 <sup>5</sup>	6,92 · 10 <sup>19</sup>	—	—
1600	—	—	—	—	6,33 · 10 <sup>-11</sup>	2,00 · 10 <sup>-7</sup>	1,37 · 10 <sup>2</sup>	1,26 · 10 <sup>5</sup>	—	—
1750	4,32 · 10 <sup>-5</sup>	1,55 · 10 <sup>-3</sup>	3,8 · 10 <sup>-5</sup>	1,41 · 10 <sup>-3</sup>	1,81 · 10 <sup>-8</sup>	8,67 · 10 <sup>-6</sup>	2,30 · 10 <sup>1</sup>	8,92 · 10 <sup>11</sup>	—	—
1800	—	—	—	—	1,01 · 10 <sup>-6</sup>	1,27 · 10 <sup>-4</sup>	6,38	5,02 · 10 <sup>8</sup>	—	—
2000	2,96 · 10 <sup>-4</sup>	5,60 · 10 <sup>-3</sup>	4,0 · 10 <sup>-4</sup>	6,82 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	2,42	1,02 · 10 <sup>8</sup>	—	—
2200	—	—	—	—	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,15 · 10 <sup>-3</sup>	1,14	4,90 · 10 <sup>6</sup>	—	—
2250	1,60 · 10 <sup>-3</sup>	0,0172	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,33 · 10 <sup>-2</sup>	1,37 · 10 <sup>-3</sup>	1,55 · 10 <sup>-2</sup>	0,63	4,47 · 10 <sup>6</sup>	—	—
2400	—	—	—	—	—	—	0,385	6,17 · 10 <sup>4</sup>	—	—
2500	6,18 · 10 <sup>-3</sup>	0,0425	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	6,18 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	0,258	1,20 · 10 <sup>4</sup>	—	—
2600	—	—	—	—	3,77 · 10 <sup>-2</sup>	0,1410	0,182	2,95 · 10 <sup>3</sup>	—	—
2750	1,88 · 10 <sup>-2</sup>	0,0891	3,7 · 10 <sup>-2</sup>	0,138	—	—	—	—	—	—
2800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000	4,73 · 10 <sup>-2</sup>	0,164	9,95 · 10 <sup>-2</sup>	0,27	0,335	0,441	0,135	8,91 · 10 <sup>2</sup>	—	—
3500	—	—	—	—	1,56	0,857	0,104	3,16 · 10 <sup>2</sup>	—	—
	ZEISEL <sup>1</sup>				KASSEL <sup>2</sup>				GORDON <sup>3</sup>	

<sup>1</sup> H. ZEISEL: Z. Elektrochem. Bd. 43 (1937) S. 704.  
<sup>2</sup> L. S. KASSEL: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 1838.  
<sup>3</sup> A. R. GORDON, nach brieflicher Mitteilung an H. ZEISEL, a. a. O. (<sup>1</sup>).

Tabelle 90. Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_p$ , Dissoziationswärmen  $10^{-3} W_0$  [kcal/kmol] und Dissoziationsgrade  $\alpha$  verschiedener C-Verbindungen im idealen Gaszustand bei  $p = 1$  [Atm.]

Reaktion	C + CO <sub>2</sub> ⇌ 2 CO		CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ⇌ CO + H <sub>2</sub> O		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub>
	39,526		9,639		30,63		(~ 39,5)
T° abs	$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$	$\alpha_{H_2O}$	$K_p = \frac{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_6}}$	$\alpha$	$K_p = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}$
300	1,63 · 10 <sup>-21</sup>	8,08 · 10 <sup>-11</sup>	1,15 · 10 <sup>-5</sup>	0,997	3,12 · 10 <sup>-17</sup>	5,6 · 10 <sup>-9</sup>	—
400	5,40 · 10 <sup>-14</sup>	4,64 · 10 <sup>-7</sup>	6,90 · 10 <sup>-4</sup>	0,974	7,70 · 10 <sup>-12</sup>	2,8 · 10 <sup>-6</sup>	—
500	1,82 · 10 <sup>-9</sup>		7,71 · 10 <sup>-3</sup>		3,56 · 10 <sup>-8</sup>	1,9 · 10 <sup>-4</sup>	
600	1,90 · 10 <sup>-6</sup>	2,76 · 10 <sup>-3</sup>	3,71 · 10 <sup>-2</sup>	0,838	6,67 · 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>-3</sup>	6,18 · 10 <sup>4</sup>
700	2,71 · 10 <sup>-4</sup>		0,111				3,42 · 10 <sup>2</sup>
800	1,11 · 10 <sup>-2</sup>	0,174	0,247	0,668	5,35 · 10 <sup>-3</sup>	7,31 · 10 <sup>-2</sup>	—
900	0,195		0,451		5,11 · 10 <sup>-2</sup>	0,222	—
1000	1,91	0,734	0,719	0,542	3,06 · 10 <sup>-1</sup>	0,485	—
1200	5,73 · 10 <sup>1</sup>	0,938 <sub>5</sub>	1,41	0,458	—	—	—
1400	6,28 · 10 <sup>2</sup>	0,980 <sub>5</sub>	2,21	0,403	—	—	—
1750	1,06 · 10 <sup>4</sup>	0,9952	3,65	0,344	—	—	—
2000	4,21 · 10 <sup>4</sup>	1,0000	4,59	0,319	—	—	—
2500	2,72 · 10 <sup>5</sup>	1,0000	6,08	0,289	—	—	—
3000	8,8 · 10 <sup>5</sup>	1,0000	7,08	0,273	—	—	—
Autor	KASSEL <sup>1</sup>	JUSTI	KASSEL <sup>1</sup>		FROST <sup>2</sup>	JUSTI	GORDON u. BARNES <sup>3</sup>

### C. Der Dissoziationsanteil $C_D$ der spezifischen Wärme.

§ 64. Nachdem wir die Reaktionsgleichgewichtskonstante und Dissoziationsgrade für die technisch wichtigeren Reaktionen ermittelt haben, besitzen wir nun die nötigen Unterlagen, um die Vermehrung der spezifischen Wärme durch den thermischen Zerfall der Gase zu berechnen.

Auch hier wollen wir zunächst wieder von dem konkreten Fall der Sauerstoffdissoziation bzw. der Reaktion des Schemas  $X_2 = 2 X$  ausgehen. Die gesamte spezifische Wärme  $C_{p_g}$  setzt sich zusammen aus der spezifischen Wärme von  $1 - \alpha$  Molen des undissoziierten Gases  $(1 - \alpha) C_{p_u}$ , der spezifischen Wärme von  $2 \alpha$  Molen des dissoziierten Gases  $2 \alpha C_{p_d}$  und dem Bruchteil der Dissoziationswärme  $W_p$ , der auf die Moleküle entfällt, die bei der Temperatursteigerung um  $dT$  entstehen:

$$(64,1) \quad C_{p_g} = (1 - \alpha) C_{p_u} + 2 \alpha C_{p_d} + (\partial \alpha / \partial T)_p W_p.$$

Um die zahlenmäßige Ausrechnung von  $(\partial \alpha / \partial T)_p$  zu vermeiden, führen wir diese Differentiation aus, indem wir in die VAN'T HOFFSche Gleichung (62,1)  $d \ln K_p / dT = W_p / R T^2$  statt  $K_p$  nach (63,1)  $4 \alpha^2 p / (1 - \alpha^2)$  einführen; mit  $(\partial \alpha / \partial T)_p = \alpha (1 - \alpha^2) W_p / 2 R T^2$  erhält man dann

$$(64,1a) \quad C_{p_g} = (1 - \alpha) C_{p_u} + 2 \alpha C_{p_d} + \alpha (1 - \alpha^2) W_p^2 / 2 R T^2.$$

Zur Durchführung der Zahlenrechnung nehmen wir eine Umstellung vor und schreiben

$$(64,1b) \quad C_{p_g} = C_{p_u} + \alpha (2 C_{p_d} - C_{p_u}) + \alpha (1 - \alpha^2) W_p^2 / 2 R T^2.$$

Wenigstens bei Reaktionen der Art  $X_2 = 2 X$  kann man den zweiten Term vernachlässigen, weil  $C_{p_u}$  annähernd doppelt so groß ist wie  $C_{p_d}$  und daher gegen den sehr großen dritten Term vernachlässigt werden darf. Wir führen wieder ein Rechenbeispiel für  $O_2 = 2 O$  bei 2000° abs und 1 Atm. durch; hier ist nach Tabelle 87 der Dissoziationsgrad  $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $W_p = 1,17350 \cdot 10^5$

<sup>1</sup> L. S. KASSEL: J. Amer. chem. Soc. Bd. 56 (1934) S. 1838.

<sup>2</sup> A. FROST, C. R. der USSR. 1933.

<sup>3</sup> A. R. GORDON and C. BARNES: J. physic. Chem. Bd. 36 (1932) S. 2601.

[kcal/kmol] und  $W_p^2 = 1,38 \cdot 10^{10}$ , wobei wir entsprechend den bei der Dissoziationsrechnung möglichen Fehlern  $W_0$  statt  $W_p$  einsetzen. Wenn wir  $\alpha^2 = 1,3 \cdot 10^{-7}$

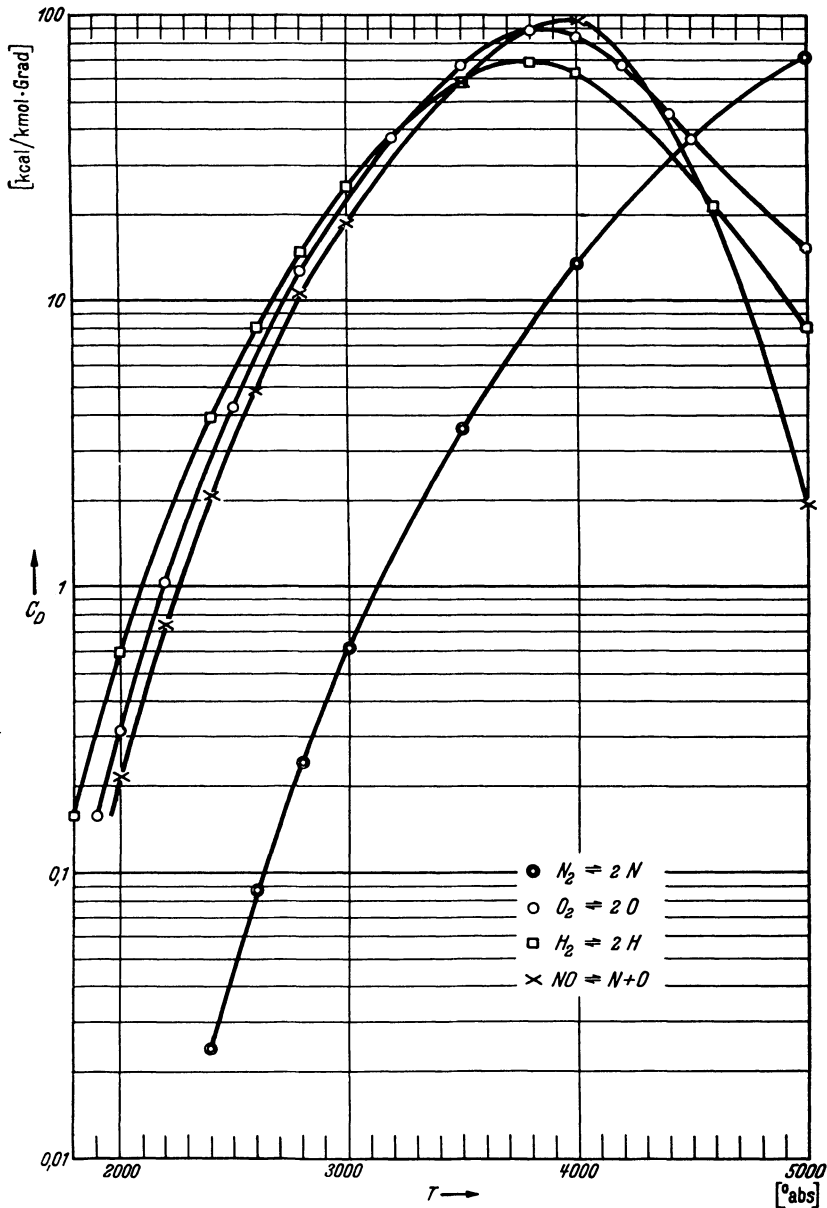


Abb. 39. Zuwachs  $C_D$  der spezifischen Wärme  $C_{p_0}$  [kcal/kmol · Grad] von  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  und  $NO$  durch Dissoziation bei  $p = 1$  [Atm.] in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ , von JUSTI berechnet nach Forme (64,1b) mit den Vernachlässigungen  $2C_{p_d} - C_{p_u} = 0$  und  $W_p \approx W_0$ .

gegen 1 vernachlässigen, erhalten wir

$$\alpha(1 - \alpha^2) \frac{W_p^2}{2RT^2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1,38 \cdot 10^{10} / 2 \cdot 1,986 \cdot 4 \cdot 10^6 = 0,313;$$

die spezifische Wärme  $C_{p_u}$  des  $O_2$  von 9,028 [kcal/kmol · Grad] (Tabelle 46) wird also hier durch die Dissoziation um 3% erhöht, so daß die Ausnutzung

der letzten Dezimalen der Tabelle 46 bis 48 ohne Berücksichtigung der Dissoziation sinnlos wäre. In Abb. 39 finden wir den Zuwachs der spezifischen Wärme durch Dissoziation  $C_D \approx \alpha(1 - \alpha^2) W_p^2/2 R T^2$  bei  $p=1$  Atm. für  $N_2$ ,  $O_2$  und  $H_2$  aufgetragen; man erkennt, daß etwa bei 50%iger Dissoziation<sup>1</sup> ein Maximum von  $C_D$  auftritt, das etwa das Zehnfache der eigentlichen spezifischen Wärme  $C_{p_u}$  beträgt, so daß eine Vernachlässigung der Dissoziation, wie sie in der Technik noch vielfach geschieht, ungerechtfertigt ist: Ähnliches gilt auch für die anderen kalorischen Daten. So gibt z. B. EUCKEN<sup>2</sup> für die spezifische Wärme  $C_v$  unter Berücksichtigung der Dissoziation die Formel

$$(64,2) \quad C_{v_g} = C_{v_u} + \alpha(2 C_{v_d} - C_{v_u}) + W_p^2 \alpha(1 - \alpha)/R T^2 (2 - \alpha)$$

an, in der  $W_p = W_p - R \cdot T$  die Wärmetönung bei konstantem Volumen bedeutet. Ein Vergleich mit der Formel (64,1b) für  $C_{p_g}$  lehrt, daß keinesweg  $C_{p_g} - C_{v_g} = R$  ist, vielmehr erhält man

$$(64,3) \quad C_{p_g} - C_{v_g} = (2 R T + \alpha(1 - \alpha) W_p)^2/2 R T^2 (2 - \alpha)$$

und für das Verhältnis der spezifischen Wärmen<sup>2</sup>

$$(64,4) \quad \kappa_g = C_{p_g}/C_{v_g} = \frac{C_{p_u} + \alpha(2 C_{p_d} - C_{p_u}) + \alpha(1 - \alpha^2) W_p^2/2 R T^2}{C_{v_u} + \alpha(2 C_{v_d} - C_{v_u}) + W_p^2 \alpha(1 - \alpha)/R T^2 (2 - \alpha)}$$

Dieselben Formeln (64,1) bis (64,4) gelten auch für das Zerfallsschema  $X Y = X + Y$  mit der Beziehung  $K_p = p \alpha^2/(1 - \alpha^2)$ , obwohl für die Reaktion  $X_2 = 2 X$   $K_p = 4 p \alpha^2/(1 - \alpha^2)$  ist; der Zahlenfaktor 4 hebt sich nämlich bei der Ausführung der logarithmischen Differentiation heraus. Dementsprechend ist in Abb. 39 auch  $C_D$  für  $NO = N + O$  berechnet.

Für die anderen hier behandelten Zerfallsvorgänge erhält man dagegen abweichende Formeln für  $C_D$ ; z. B. ergibt sich für die druckunabhängige Reaktion  $X Y = \frac{1}{2} X + \frac{1}{2} Y$  mit  $K_p = \alpha/2(1 - \alpha)$  (63,3)  $(\partial \alpha/\partial T)_p = \alpha(1 - \alpha) W_p/R T^2$  und daher

$$(64,5) \quad C_{p_g} = C_{p_u} + \alpha(2 C_{p_d} - C_{p_u}) + \alpha(1 - \alpha) W_p^2/R T^2.$$

Als vierten und letzten Fall betrachten wir wiederum das Reaktionsschema  $2 X_2 Y = 2 X Y + X_2$ , wie es beim Zerfall des Wasserdampfes und der Kohlensäure vorkommt. Aus  $K_p = p \cdot \alpha^3/(2 + \alpha)(1 - \alpha)$  folgt  $(\partial \alpha/\partial T)_p = \alpha(2 - \alpha - \alpha^2) W_p/(6 - 2\alpha - \alpha^2) R T^2$ , hiermit wird

$$(64,6) \quad C_{p_g} = C_{p_u} + \alpha(C_{p_{d_1}} + \frac{1}{2} C_{p_{d_{11}}} - C_{p_u}) + \alpha(2 - \alpha - \alpha^2) W_p^2/(6 - 2\alpha - \alpha^2) R T^2.$$

Hierbei bedeutet  $C_{p_{d_1}}$  die Molwärme des Dissoziationsproduktes  $2 X Y$ ,  $C_{p_{d_{11}}}$  diejenige des Dissoziationsproduktes  $X_2$ , und die Wärmetönung  $W_p$  ist wohl-gemerkt je 1 Mol einzusetzen, wie sie im Schema  $X_2 Y = X Y + \frac{1}{2} X_2$  auftritt nicht entsprechend  $2 X_2 Y = 2 X Y + X_2$  für 2 Mole. Der Klammerausdruck der Formel (64,6), der die Differenz der spezifischen Wärmen der dissoziierten und des undissoziierten Gases enthält, wird nicht so klein wie im Falle der Reaktion  $X_2 = 2 X$ , weil hier auch die dissoziierten Gase Schwingungswärme besitzen; trotzdem kann man ihn bei kleinen Dissoziationsgraden vernachlässigen, weil er dann den kleinen Faktor  $\alpha$  besitzt und ebenso bei mittleren Dissoziationsgraden, weil dann der letzte Term dieser Formel verhältnismäßig groß wird, da hier  $(\partial \alpha/\partial T)_p$  sein Maximum erreicht.

<sup>1</sup> Nach Berechnungen von JUSTI und SCHEFFERS (im Erscheinen) liegt für Reaktionen der Art  $X_2 = 2 X$  das  $C_D$ -Maximum bei der Temperatur, für die  $(1 - 3 \alpha^2) W_p/4 R T = T$  ist; setzt man entsprechend  $\alpha = \sqrt{(1 - 4 R T)/3 W_p}$ , so erhält man ein  $C_D$ -Maximum bei zufällig  $\alpha \approx 0,5$ .

<sup>2</sup> A. EUCKEN: Energie- und Wärmeinhalt, S. 479. Leipzig 1929. In unserer Formel (64,4) ist der letzte Term im Zähler um den Faktor 2 kleiner als in der EUCKENSCHEN Formel (28c).

## D. Die Berechnung der Dissoziation realer Gase; die Flüchtigkeit.

§ 65. In unseren Formeln für die Reaktionsgleichgewichtskonstante und den Dissoziationsgrad haben wir bisher den idealen Gaszustand vorausgesetzt; wenn aber die Teildrucke nicht mehr den Teilvolumina proportional sind, wie wir es im 2. Abschnitt für die Realgase festgestellt haben, wird die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bei höheren Drucken die Verhältnisse nicht mehr richtig beschreiben. Trotzdem behält man in der Theorie der Reaktionsgleichgewichte von Realgasen nach dem Vorgang von LEWIS und RANDALL<sup>1</sup> die „ideale“ Gleichgewichtskonstante  $K_{p_{in}}$  formal bei und ersetzt in ihr die Partialdrucke durch zahlenmäßig etwas andere Größen, Fugazitäten oder Flüchtigkeiten genannt, die der Zustandsgleichung des betreffenden Realgases angepaßt werden.

Die Flüchtigkeit  $f$  wollen wir zunächst teilweise definieren, indem wir eine Zustandsänderung des Realgases bei konstanter Temperatur betrachten; die freien Enthalpien zu Beginn und Ende dieser Änderung seien  $F_A$  und  $F_B$ . Dann definieren wir die Flüchtigkeit zu  $G_B - G_A = RT \cdot \ln(f_B/f_A) + \text{const}$ <sup>2</sup>; handelt es sich um ein ideales Gas, so würden wir  $G_B - G_A = R \cdot T \cdot \ln(p_B/p_A) + \text{const}$  erhalten, d. h. bei einem idealen Gas sind die Flüchtigkeiten den gemessenen Drucken proportional. Aus diesem Grunde messen wir die Flüchtigkeit in Atm. und setzen ihren Absolutwert so fest, daß sie mit dem Druck des betreffenden Gases im idealen Gaszustand, d. h. bei genügender isothermer Verdünnung, übereinstimmt. Unsere Definitionsgleichung  $G_B - G_A = RT \cdot \ln(f_B/f_A)$  lautet in differentialer Form  $dG = RT \cdot d \ln f$  oder  $(d \ln f/dG)_T = 1/R \cdot T$ ; durch Multiplikation mit  $(dG/dp)_T = V$  erhalten wir somit

$$(65,1) \quad (d \ln f/dp)_T = (d \ln f/dG)_T \cdot (dG/dp)_T = V/R \cdot T;$$

diese Gleichung erlaubt es uns, die Flüchtigkeit graphisch oder rechnerisch zu ermitteln. Bezeichnen wir nämlich die Differenz zwischen dem Molvolumen des Realgases  $V$  und dem Idealvolumen  $R \cdot T/p$  bei einer gegebenen Temperatur mit  $a$ , so ergibt sich durch Integration

$$(65,2) \quad R \cdot T \cdot \ln f = R \cdot T \cdot \ln p - \int_0^p a \cdot dp.$$

Tragen wir daher  $a = V_{\text{real}} - R \cdot T/p$ , wie es wir aus Isothermenmessungen entnehmen können, über  $p$  als Abszisse auf, so ist die in Abb. 40 schraffierte Fläche zwischen den Drucken 0 und  $p$  dividiert durch  $R \cdot T$ , der natürliche Logarithmus der gesuchten Flüchtigkeit  $f$ .

Verfügt man statt über eine Tabelle von gemessenen Isothermen über eine funktionelle Zustandsgleichung, so läßt sich die Aufgabe rechnerisch lösen; legt man z. B. die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung zugrunde, so erhält

$$(65,3) \quad \ln f = \ln \frac{R \cdot T}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{R \cdot T \cdot V}.$$

<sup>1</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL: Thermodynamik. Übersetzt von O. REDLICH, S. 162f. Wien 1927.

<sup>2</sup> G. N. LEWIS: Z. physik. Chem. Bd. 38 (1901) S. 205; Proc. Amer. Acad. Sci. Bd. 37 (1907) S. 49.

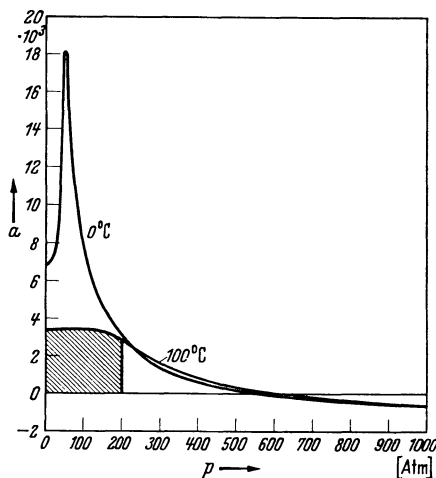


Abb. 40. Berechnung von  $\ln f/RT$  durch Integration  $a = V_{\text{real}} - V_{\text{id}}$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  (Atm.). Die Isothermen für 0° bzw. 100° C sind aus Messungen von AMAGAT u. a. an  $\text{CO}_2$  abgeleitet.

man nach LEWIS und RANDALL

Hierin lassen sich die VAN DER WAALSSchen Größen  $a$  und  $b$  durch die kritischen Daten  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_k$  ausdrücken (vgl. S. 12), so daß diese Gleichung für alle bekannten Gase numerisch auswertbar ist.

Um eine Vorstellung von der Abweichung zwischen dem gemessenen Druck und der Flüchtigkeit zu geben, haben LEWIS und RANDALL<sup>1</sup> zwei Tabellen (Tabelle 91 und 92) für O<sub>2</sub> als ein ziemlich ideales Gas und CO<sub>2</sub> als ein ausgesprochenes Realgas gegeben, worin  $P$  den gemessenen Druck,  $f$  die Flüchtigkeit und  $p_{id} = R \cdot T/V_{id}$  den zugehörigen Druck des idealen Gases bedeuten. Wie man sieht, treten recht erhebliche Abweichungen zwischen Druck und Flüchtigkeit auf, die insbesondere bei industriellen Hochdrucksynthesen nicht zu vernachlässigen sind.

Tabelle 91. Druck  $p$ , Flüchtigkeit  $f$  und idealer Druck  $p_i$  des O<sub>2</sub> bei 0°C.

$p$	$f$	$p/p_i$	$f/p$
50	48,0	0,961	0,960
100	92,5	0,929	0,925
200	174	0,91	0,87
400	338	1,05	0,85
600	540	1,29	0,90

Tabelle 92. Druck  $p$ , Flüchtigkeit  $f$  und idealer Druck  $p_i$  der CO<sub>2</sub> bei 60°C nach LEWIS und RANDALL.

$p$	$f$	$p/p_i$	$f/p$
25	23,2	0,992	0,928
50	42,8	0,83	0,86
100	70,4	0,51	0,70
200	91	0,43	0,45
300	112	0,59	0,37

Besonders einfach gestaltet sich die Berechnung der Flüchtigkeit bei niederen Drucken, für die man die Differenz zwischen realem und idealem Volumen  $V - RT/p = a$  als konstant ansehen kann. Wollen wir die Berechnung von  $f$  für den mäßigen Druck  $p$  vornehmen und bedeutet  $f^*$  die Flüchtigkeit bei dem sehr niedrigen Druck  $p^*$ , so erhalten wir den Ansatz

$$(65,4) \quad \begin{cases} R \cdot T \cdot \ln(f/f^*) = \int_{p^*}^p V dp = \\ R \cdot T \cdot \ln(p/p^*) - a(p - p^*); \end{cases}$$

verkleinern wir nun den Druck  $p^*$ , so wird das Gas immer idealer und  $p^*$  strebt gegen  $f^*$ . Somit erhalten wir

$$(65,5) \quad \ln(f/p) = -a \cdot p/R \cdot T; \quad f/p = e^{-a \cdot p/R \cdot T},$$

und durch Anwendung der Näherungsformel  $e^{-x} = 1 - x$

$$(65,6) \quad f/p = p \cdot V/R \cdot T = p/p_i,$$

wenn man statt  $R \cdot T/p$  wieder den Druck  $p_i$  einführt, den dasselbe Volumen Gas im idealen Zustand aufweisen würde. Diese Formel (65,6) kann man auch so ausdrücken, daß der Druck des Realgases das geometrische Mittel zwischen dem Idealdruck und der Flüchtigkeit darstellt.

Als Beispiel für die technische Anwendung der Theorie der Flüchtigkeit sei die Untersuchung der Ammoniaksynthese durch LARSON und DODGE<sup>2</sup> angeführt. Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten (4,11) ergibt sich hier für das Gleichgewicht  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$   $\log(K_{p_{\text{real}}}/K_{p_{\text{id}}}) = \log(p_{\text{NH}_3, \text{real}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{id}}^3 \cdot p_{\text{N}_2, \text{id}}/p_{\text{NH}_3, \text{id}}^2 \cdot p_{\text{H}_2, \text{real}}^3 \cdot p_{\text{N}_2, \text{real}})$ . Da sich nun das NH<sub>3</sub> bei der Versuchstemperatur von 450°C unterhalb der Boyle-Temperatur befindet, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> dagegen oberhalb davon (vgl. Tabelle 6), sollte  $p_{\text{real}}/p_{\text{id}} < 1$  und demgemäß  $\log(K_{p_{\text{real}}}/K_{p_{\text{id}}})$  negativ sein. Also müßte die gemessene Gleichgewichtskonstante  $K_{p_{\text{real}}}$  mit steigendem Druck kleiner werden als die nach dem idealen Gasgesetz statistisch berechnete Größe  $K_p$ , wie die Identität  $\log K_{p_{\text{real}}} = \log K_p + \log(K_{p_{\text{real}}}/K_{p_{\text{id}}})$  zeigt. Tatsächlich fanden aber LARSON und DODGE<sup>2</sup> (Abb. 41) bei 723° abs und  $p = 10$  [Atm.]  $K_{p_{\text{real}}} = 0,0659$  und  $\alpha_{\text{NH}_3} = 2,04\%$ , bei 1000 [Atm.]  $K_{p_{\text{real}}} = 0,02328$  und  $\alpha_{\text{NH}_3} = 69,4\%$ . Dieser Widerspruch zeigt,

<sup>1</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL: Thermodynamik. Übersetzt von O. REDLICH, S. 162f. Wien 1927.

<sup>2</sup> A. T. LARSON u. R. L. DODGE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 45 (1923) S. 2918; Bd. 46 (1924) S. 367.



daß bei sehr hohen Drucken die LEWIS-RANDALLSche Verallgemeinerung der Gleichgewichtskonstante durch Einführung der Fugazitäten sogar qualitativ versagen kann; der Grund hierfür liegt wohl darin, daß man etwa gemäß Abb. 40 die Fugazität für jedes Gas getrennt bestimmt und nicht die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülararten eines Mehrstoffsystems berücksichtigt, die z. B. beim binären Gemisch  $N_2 + 3 H_2$  nach S. 42 einen Gesamtdruck von 977 Atm. bewirkt, wenn man additiv aus den Partialdrucken

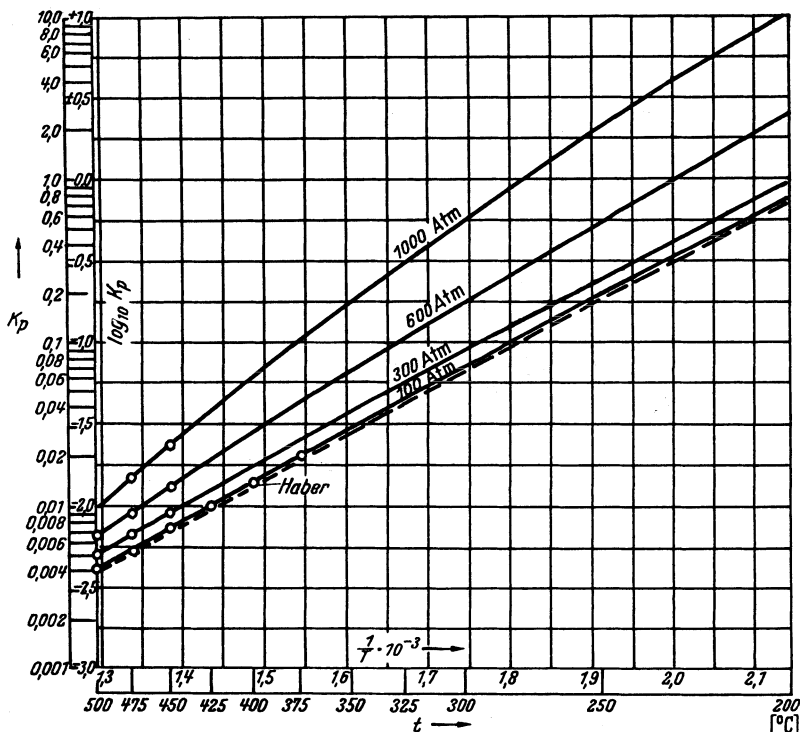


Abb. 41. Die Gleichgewichtskonstante  $K_p = p_{NH_3}/p_{H_2} \cdot p_{N_2}$  des Ammoniakgleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  °C bzw. der reziproken absoluten Temperatur  $1/T^\circ$  abs bei verschiedenen Drucken nach Messungen von LARSON und DODGE.

750 Atm. errechnet. Es erscheint zumindest fraglich, ob man unter Berücksichtigung dieser gegenseitigen Beeinflussung von Molekülen noch einen Partialdruck definieren, geschweige denn messen kann (vgl. hierzu GILLESPIE<sup>1</sup> und KRICHEVSKY<sup>2</sup>).

## E. Nichtgleichgewichtserscheinungen.

§ 66. Die Thermodynamik als Lehre von den Gleichgewichtszuständen versagt notwendig bei der Berechnung solcher Vorgänge, in denen kein echtes Gleichgewicht erreicht wird. So haben wir z. B. festgestellt, daß die gemessenen Standardentropien von CO, NO und  $N_2O$  von den berechneten Zahlenwerten deshalb verschieden sind, weil sich die kristallinen Phasen der betreffenden Gase nicht im Gleichgewichtszustand befinden, der ihnen nach der Temperatur zukäme. Besondere Versuche von GLAUQUE und Mitarbeitern haben gezeigt, daß dieser Gleichgewichtszustand auch nach längerer Zeit nicht erreicht wird, daß es sich also um ein scheinbares, kein echtes Gleichgewicht handelt. Immerhin

<sup>1</sup> L. J. GILLESPIE: J. Amer. chem. Soc. Bd. 34 (1929) S. 352, 1605.

<sup>2</sup> J. R. KRICHEVSKY: J. Amer. chem. Soc. Bd. 59 (1937) S. 2732.

waren wir imstande, die Diskrepanz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Zahlenwert mit statistischen Methoden befriedigend genau abzuschätzen.

Ähnliche Schwierigkeiten treten auf, wenn man die spezifische Wärme der Gase aus Schallgeschwindigkeitsmessungen bestimmen will. Für ein ideales

Gas ist die Schallgeschwindigkeit  $u = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot C_p}{M \cdot C_v}}$  [cm · sec<sup>-1</sup>], und da  $C_p - C_v = R$

ist, kann man  $C_p$  aus  $u$  ohne weiteres berechnen; nun haben Untersuchungen von KNESER<sup>1</sup> an CO<sub>2</sub> ergeben, daß man zwar mit niederfrequenten Schallwellen einen  $C_p$ -Wert mißt, der den richtigen Betrag  $C_{tr} + C_{rot} + C_{osz} + R$  besitzt, daß man aber mit hochfrequentem Schall von einer Periodendauer unterhalb von 10<sup>-5</sup> sec lediglich  $C_p = C_{tr} + C_{rot} + R$  mißt, daß also die Schwingungswärme bei höheren Frequenzen fortfällt. Die Erklärung für diese Erscheinung der „Schallgeschwindigkeitsdispersion“ besteht darin, daß bei der Temperaturerhöhung im Bauch der Schallwelle zunächst die kinetische Energie der Moleküle ansteigt, und daß erst dann anschließend durch Stöße zwischen den Molekülen auch die rotatorischen und oszillatorischen Freiheitsgrade stärker angeregt werden; ist nun die Periodendauer der Schallwelle sehr klein, so kann die Zeit für den Energieaustausch zwischen den translatorischen („äußeren“) und inneren Freiheitsgraden zu kurz werden, und entsprechende Berechnungen, die die Anregungsbedingungen der Schwingung des stabförmigen CO<sub>2</sub>-Moleküls untersuchen, zeigen, daß gerade die beiden Deformationsschwingungen mit  $\Theta = 960^\circ$  (vgl. Abb. 15) ausfallen. Aus der großen Literatur über die Schallgeschwindigkeitsdispersion seien besonders die Messungen von EUCKEN, MÜCKE<sup>2</sup> und BECKER<sup>3</sup> an Chlor hervorgehoben, die zeigen, daß solche Nichtgleichgewichtserscheinungen unter Umständen schon bei verhältnismäßig niedrigen (hörbaren) Frequenzen auftreten können. Die praktische Bedeutung dieser Erscheinung liegt einerseits darin, daß sie erklären kann, warum man nach dem Schallgeschwindigkeitsverfahren vielfach zu kleine  $C_p$ -Werte gemessen hat, und wie man diese Fehlerquelle vermeiden kann (vgl. hierzu die Messungen von SHERRAT und GRIFFITHS, S. 88 und 93, Abb. 27); andererseits muß man diese Dispersion in der Wärmebilanz schnell verlaufender Vorgänge wie Detonationen oder Explosionen in schnellaufenden Verbrennungsmotoren in Betracht ziehen.

Von größerer technischer Bedeutung ist die Erscheinung, daß die durch die Reaktionsgleichgewichtskonstante angegebene Gleichgewichtskonzentration bei chemischen Reaktionen selbst bei Anwendung von beschleunigenden Katalysatoren erst nach einiger Zeit, z. B. mehreren Sekunden, erreicht wird, und daß man deshalb besonders im kontinuierlichen Betrieb der Großchemie mit strömenden Gasen Ausbeuten erhält, die von den theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen verschieden sein können. So glaubt z. B. DOLCH<sup>4</sup> in seiner Monographie über das Wassergas die technische Anwendbarkeit der Gleichgewichtsrechnung ablehnen zu müssen, während BÜTEFISCH<sup>5</sup> im Leunawerk gewonnene Tabellen für die Ausbeute an Synthesegas gibt, die mit den theoretischen Werten gut übereinstimmen. Eine quantitative Untersuchung über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen katalysierter Kohle und Wasserdampf rührt von FLEER und WHITE<sup>6</sup> her; dort findet man auch weitere Literatur über diese Frage. Bei der Anwendung der Gleichgewichtsberechnung auf technische Gasreaktionen ist auch zu berücksichtigen, daß manche Katalysatoren nicht zur Beschleunigung der theoretischen Reaktion dienen, sondern

<sup>1</sup> H. O. KNESER: Ann. Physik Bd. 11 (1931) S. 761, 771.

<sup>2</sup> A. EUCKEN u. O. MÜCKE: Z. physik. Chem. (B) Bd. 18 (1932) S. 167.

<sup>3</sup> A. EUCKEN u. R. BECKER: Z. physik. Chem. (B) Bd. 20 (1932) S. 467.

<sup>4</sup> P. DOLCH: Wassergas. Leipzig 1936.

<sup>5</sup> H. BÜTEFISCH: Z. Elektrochem. Bd. 41 (1935) S. 373.

<sup>6</sup> A. W. FLEER and A. H. WHITE: Ind. Engng. Chem. Bd. 28 (1936) S. 1301.

daß sie unter den theoretisch möglichen Reaktionen einzelne gewünschte Teilreaktionen begünstigen. (Vgl. z. B. BÜTEFISCH a. a. O.).

Hier sei auch auf die Untersuchungen von DAVID<sup>1</sup> und Mitarbeitern über die Messung und Berechnung von Flammentemperaturen hingewiesen, obwohl diese in keinem inneren Zusammenhang mit den Nichtgleichgewichterscheinungen stehen sollten. Durch Kritik der verschiedenen Verfahren zur Temperaturmessung von Flammen, die teilweise verschiedene Ergebnisse liefern, ist DAVID zu dem Schluß gelangt, daß die tatsächlichen Flammentemperaturen durchweg niedriger sind als die Temperaturen, die man theoretisch aus der Verbrennungswärme, der spezifischen Wärme und Dissoziation der beteiligten Gase errechnet, selbst wenn man den Strahlungsverlusten Rechnung trägt. Diese Diskrepanz wird dadurch erklärt, daß sich bei der Verbrennung energiereiche metastabile Moleküle bilden, die einen Teil der Verbrennungswärme verbrauchen; bei kalorimetrischen Messungen der Verbrennungswärme mißt man den „latenten“ Energiebedarf dieser Moleküle mit, weil sie an den Gefäßwänden des Kalorimeters zerfallen und ihre Energie dort abgeben. DAVID belegt seine Theorie der Bildung von energiereichen Zwischenprodukten durch Photographien von explodierenden Gasgemischen, in denen man mehrere Sekunden lang nachleuchtende Moleküle bemerkt. Wenn auch die Diskussion über die Theorie noch nicht abgeschlossen ist, dürfte doch mindestens das Versuchsmaterial und Rechenverfahren DAVIDS für viele technische Fragen wertvoll sein<sup>2</sup>.

## V. Tabellenteil.

Tabelle 93. Statistisch berechnete und kalorimetrisch nach dem NERNSTschen Wärmesatz bestimmte Standardentropien ( $T = 298,1^\circ \text{ abs}$ ,  $p = 1 \text{ [Atm.]}$ ) im idealen Gaszustand in [kcal/kmol · Grad)].

Gas	$S_{298,1}$	Berechnet von	$S_{298,1}$	Gemessen von
H <sub>2</sub>	29,74	GIAUQUE	29,64	SIMON u. LANGE
D <sub>2</sub>	33,89	CLUSIUS u. BARTHOLOMÉ	33,91 <sub>5</sub>	CLUSIUS u. BARTHOLOMÉ
N <sub>2</sub>	45,78 <sub>8</sub>	JOHNSTON u. DAVIS	45,9	GIAUQUE u. CLAYTON
O <sub>2</sub>	49,01 <sub>8</sub>	JOHNSTON u. WALKER	49,1	GIAUQUE u. JOHNSTON
Cl <sub>2</sub>	53,31 <sub>0</sub>	GIAUQUE u. OVERSTREET	53,5	—
ClH	44,65 <sub>8</sub>	GIAUQUE u. OVERSTREET	44,6	—
OH	43,90 <sub>5</sub>	JOHNSTON u. DAWSON	—	—
CO	47,31 <sub>3</sub>	JOHNSTON u. DAVIS	46,2	CLAYTON u. GIAUQUE
NO	50,35 <sub>0</sub>	JOHNSTON u. CHAPMAN	49,60	JOHNSTON u. GIAUQUE
CO <sub>2</sub>	51,09	GORDON u. BARNES	51,11	GIAUQUE u. EGAN
N <sub>2</sub> O	52,58 <sub>1</sub>	BLUE u. GIAUQUE	51,44	BLUE u. GIAUQUE
CS <sub>2</sub>	56,84	CROSS	56,72	BROWN u. MANOV
COS	55,37	KEMP u. GIAUQUE	55,27	KEMP u. GIAUQUE
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	48,00	BADGER u. WOO	—	—
HCN	48,23	BADGER u. WOO	—	—
H <sub>2</sub> O	45,10 <sub>1</sub>	GORDON u. BARNES	44,28	GIAUQUE u. STOUT
D <sub>2</sub> O	48,23	LONG u. KEMP	47,46	LONG u. KEMP
SO <sub>2</sub>	59,40	CROSS	—	—
H <sub>2</sub> S	49,15 <sub>1</sub>	CROSS	49,06	GIAUQUE u. BLUE
NH <sub>3</sub>	45,91	MCDUGALL	45,94	OVERSTREET u. GIAUQUE
CH <sub>4</sub>	44,46	MCDUGALL	44,3	GIAUQUE (CLUSIUS)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,47	EGAN u. KEMP	52,48	EGAN u. KEMP
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	54,62	WITT u. KEMP	54,85	WITT u. KEMP
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	65,11	MAYER, BRUNAUER u. MAYER	65,1	HUFFMANN
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	64,8	PITZER	—	PARKS u. Mitarbeiter
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	70,8	PITZER	70,0	„ „ „
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75,1	PITZER	75,8	„ „ „
CNH <sub>5</sub>	57,73	ASTON, SILLER u. MESSERLY	59,37	—

<sup>1</sup> W. T. DAVID: Nature, Lond. Bd. 139 (1937) S. 67, 289, 930. W. T. DAVID u. A. S. LEAH

<sup>2</sup> Rechentafeln für die Berechnung von Flammentemperaturen hat G. RIBAUD [Chaleur et Ind. Bd. 18 (1937) S. 206] ausgearbeitet.

Tabelle 94. Zunahme der spezifischen Wärme  $\Delta C_p = C_p - C_{p_0}$ , die ein Gas beim Übergang vom idealen auf den realen Gaszustand bei  $p = 1$  Atm. erleidet (nach JUST); außer bei  $\text{NH}_3$  nach der BERTHELOTSCHEN Zustandsgleichung [S. 16, Formel (8,5)] berechnet. Die entsprechende Zunahme  $\Delta C_v = C_v - C_{v_\infty}$  ist =

$$\frac{1}{3} \Delta C_p, \text{ die der absoluten Entropie } \Delta S = S_{p=1}^{\text{real}} - S_{p=1}^{\text{id}} = -\frac{1}{3} \Delta C_p.$$

$\Delta C_p$	[kcal/kmol · Grad]				[kcal/Nm <sup>3</sup> · Grad]				[kcal/kg · Grad]				
	t° C	0°	100°	200°	300°	0°	100°	200°	300°	0°	100°	200°	300°
Gas													
H <sub>2</sub>	,0007	,0003	,0001	,0001	,00003	,00001	,000006	,00000	,00035	,0001	,0001	,0000	,0000
N <sub>2</sub>	,015	,006	,003	,002	,00067	,00026	,0001	,00007	,00053	,00021	,00010	,00006	,00006
O <sub>2</sub>	,0175	,007	,003	,002	,00078	,0003	,00015	,00008	,00060	,00022	,00010	,00006	,00006
NO	,023	,0087	,004	,0024	,0010	,0004	,0002	,0001	,000514	,00019	,00010	,00005	,00005
CO	,017	,0067	,003	,002	,00078	,0003	,00015	,00008	,000608	,00024	,00010	,00007	,00007
CO <sub>2</sub>	,0962	,0038	,019	,010	,0043	,0017	,00083	,00046	,0022	,00086	,00042	,00024	,00024
N <sub>2</sub> O	,0974	,0383	,019	,0108	,0043	,0017	,00084	,00047	,0022	,00087	,00043	,00024	,00024
SO <sub>2</sub>	,255	,099	,049	,027	,00435	,00443	,00218	,0012	,00393	,0016	,000765	,00024	,00024
H <sub>2</sub> S	,144	,0565	,028	,0153	,0114	,00253	,00124	,0007	,00423	,00168	,00081	,00046	,00046
NH <sub>3</sub>	,147	,058	,029	,0165	,00693	,00257	,00125	,0007	,0098	,0038	,00192	,0010	,0010
Luft	,0155	,006	,003	,0017	,00656	,0003	,00013	,000075	,000535	,00021	,0001	,00006	,00006
CH <sub>4</sub>	,037	,0145	,007	,004	,0016	,0064	,0003	,00018	,0023	,00095	,00044	,00025	,00025
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	,117	,046	,0225	,013	,0052	,00205	,0010	,00057	,0045	,00174	,00086	,0005	,0005
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	,109	,943	,021	,012	,00487	,00193	,00094	,00053	,0039	,00153	,00075	,0004	,0004
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	,148	,056	,0275	,0158	,00637	,0025	,00123	,0007	,0055	,00214	,00106	,0006	,0006

Tabelle 95. Molekulargewicht, Normkubikmetergewicht, bezogene Dichte bei 0° C und 760 mm Hg Kompressibilität  $\kappa_0 \cdot 10^6$  und Molvolumen [Nm<sup>3</sup>/kmol] verschiedener Gase nach J. OTTO.

Gas	Formel	Molekulargewicht <i>M</i>	Norm-Kubikmeter Gewicht kg/Nm <sup>3</sup>	Bezogene Dichte bei 0° und 760 mm Hg	$\kappa_0 \cdot 10^6$	Molvolumen in Nm <sup>3</sup> /kmol
Luft (CO <sub>2</sub> -frei)	—	28,96	1,2928	1,000	— 0,8	22,40
Helium . . . . .	He	4,002	0,1785	0,1381	+ 0,7	22,42
Neon . . . . .	Ne	20,183	0,8999	0,6961	+ 0,6	22,43
Argon . . . . .	Ar	39,944	1,7839	1,3799	— 1,3	22,39
Wasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub>	2,0156	0,08987	0,06952	+ 0,8	22,43
Stickstoff . . . . .	N <sub>2</sub>	28,016	1,2505	0,9673	— 0,6	22,40
Sauerstoff . . . . .	O <sub>2</sub>	32,0000	1,42895	1,1053	— 1,3	22,39
Chlor . . . . .	Cl <sub>2</sub>	70,914	3,22	2,49	—22,9	22,02
Kohlenoxyd . . . . .	CO	28,00	1,2500	0,9669	— 0,6	22,40
Stickoxyd . . . . .	NO	30,008	1,3402	1,0367	— 1,5	22,39
Stickoxydul . . . . .	N <sub>2</sub> O	44,016	1,9780	1,5300	— 9,7	22,25
Kohlendioxyd . . . . .	CO <sub>2</sub>	44,00	1,9768	1,5291	— 9,2	22,26
Schwefeldioxyd . . . . .	SO <sub>2</sub>	64,06	2,9263	2,2635	—31,2	21,89
Methan . . . . .	CH <sub>4</sub>	16,03	0,7168	0,5545	— 2,9	22,36
Azetylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,02	1,1709	0,9057	—11,8	22,22
Äthylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,03	1,2605	0,9750	—10,5	22,24
Äthan . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,05	1,356	1,049	—15,5	22,16
Propylen . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,05	1,915	1,481	—26,4	21,96
Propan . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,06	2,019	1,562	—34,6	21,82
Butylen <sup>1</sup> . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	55,06	(2,50)	(1,93)	—	(22,4)
Normal-Butan . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,08	2,703	2,091	—54,0	21,49
Iso-Butan . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,08	2,668	2,064	—37,6	21,77
Benzoldampf <sup>2</sup> . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,05	(3,48)	(2,69)	—	(22,4)
Ammoniak . . . . .	NH <sub>3</sub>	17,031	0,7714	0,5967	—20,3	22,08
Chlorwasserstoff . . . . .	HCl	36,465	1,6391	1,2679	— 9,8	22,25
Schwefelwasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub> S	34,08	1,5392	1,1906	—13,7	22,14
Methylchlorid . . . . .	CH <sub>3</sub> Cl	50,48	2,307	1,784	—32,4	21,88
Wasserdampf <sup>2</sup> . . . . .	H <sub>2</sub> O	18,0156	(0,804)	(0,622)	—	(22,4)

<sup>1</sup> Anhaltswert, ermittelt durch Division von *M* durch das Molvolumen =  $\frac{M}{22,4}$  kg/Nm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Dämpfe können nicht in den Normzustand überführt werden; Anhaltswert nach Fußnote 1.

**H<sub>2</sub>** Tabelle 96. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz und Enthalpiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des H<sub>2</sub> im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94. Dissoziationseinfluß siehe Abb. 39 u. Tabelle 87. Weitere Tabellen, auch für  $(G-U_0)/T$ , in §33 und Tabelle 86.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	4,88	6,86	0,00	0,000	0,218	0,306	0,0000	0,000	2,42	3,40	0,00	0,000
25	4,92	6,90	0,57	0,172	,219 <sub>5</sub>	,308	,0254	7,67	2,44	3,42	0,28 <sub>3</sub>	85,3
100	4,98	6,96	2,14	0,692	,222	,311	,0955	30,87	2,47	3,45	1,06	343,3
200	5,00	6,99	3,80	1,390	,223	,312	,1695	62,01	2,48	3,47	1,88 <sub>5</sub>	689,6
300	5,02	7,01	5,12	2,094	,224	,312 <sub>5</sub>	,2284	93,24	2,49	3,47 <sub>5</sub>	2,54	1039
400	5,04	7,03	6,30	2,792	,225	,313 <sub>5</sub>	,2811	124,6	2,50	3,49 <sub>7</sub>	3,13	1385
500	5,08	7,06	7,28	3,496	,227	,315	,3248	156,0	2,52	3,50 <sub>5</sub>	3,61	1734 <sub>5</sub>
600	5,14	7,12	8,15	4,207	,229	,318	,3636	187,7	2,55	3,53	4,04	2087
700	5,21	7,20	8,92	4,925	,233	,321	,3980	219,7	2,59	3,57	4,42 <sub>5</sub>	2443
800	5,30	7,28	9,62	5,645	,236	,325	,4202	251,8	2,63	3,61 <sub>5</sub>	4,77	2801
900	5,39	7,38	10,30	6,376	,241	,329	,4595	284,5	2,68	3,66	5,11	3163
1000	5,50	7,49	10,90	7,116	,246	,334	,4863	317,5	2,72	3,71	5,41	3530 <sub>5</sub>
1100	5,60	7,59	11,49	7,876	,250	,339	,5126	351,0	2,78	3,76 <sub>5</sub>	5,70	3903
1200	5,71	7,69	12,02	8,633	,255	,343	,5363	385,2	2,83	3,82	5,96	4283
1300	5,81	7,80	12,52	9,407	,259	,348	,5586	419,7	2,88	3,87	6,21	4667
1400	5,91	7,89	13,00	10,19	,263	,352	,5800	454,4	2,93	3,91 <sub>5</sub>	6,45	5054
1500	6,00	7,98	13,45	10,98	,268	,356	,6001	489,9	2,98	3,96	6,67	5405
1750	6,22	8,20	14,51	12,99	,277	,366	,6474	579,6	3,08	4,07	7,11	6446
2000	6,40	8,38	15,48	15,06	,285	,374	,6906	672,1	3,17	4,16	7,68	7474
2250	6,56	8,54	16,42	17,19	,292	,381	,7326	766,9	3,25	4,24	8,15	8528 <sub>5</sub>
2500	6,69	8,68	17,16	19,34	,298	,387	,7656	863,1	3,32	4,30 <sub>7</sub>	8,51	9598
2750	6,82	8,80	17,88	21,54	,304	,393	,7977	960,9	3,38	4,37	8,87	10686
3000	6,94	8,93	18,52	23,77	,310	,398	,8263	1060,3	3,45	4,43	9,19	11791

**N<sub>2</sub>** Tabelle 97. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des N<sub>2</sub> im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94 und Abb. 2, 3 und 4. Dissoziationseinfluß siehe Abb. 39. Weitere Tabellen, auch für  $(G-U_0)/T$ , in §35 und Tabelle 86 und 87.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	4,97	6,96	0,00	0,000	,222	,310 <sub>4</sub>	,000	0,000	,177	,248	,000	0,000
25	4,97	6,96	0,59	0,174	,222	,310 <sub>6</sub>	,026 <sub>3</sub>	7,75	,177	,248	,021	6,20
100	5,00	6,98	2,17	0,697	,223	,311 <sub>6</sub>	,096 <sub>7</sub>	31,10	,178	,250	,077 <sub>5</sub>	24,9
200	5,06	7,05	3,80	1,400	,226	,314 <sub>5</sub>	,169 <sub>5</sub>	62,46	,181	,251 <sub>5</sub>	,136	49,9 <sub>5</sub>
300	5,17	7,16	5,17	2,113	,231	,319 <sub>5</sub>	,230 <sub>7</sub>	94,27	,185	,255 <sub>5</sub>	,184 <sub>5</sub>	75,4
400	5,33	7,31	6,32	2,837	,238	,326	,282	126,6	,190	,261	,226	101
500	5,48	7,47	7,34	3,576	,245	,333	,327 <sub>5</sub>	159,5	,196	,267	,262	127,6
600	5,64	7,63	8,21	4,326	,252	,340	,366	193,0	,201	,272	,293	154,3 <sub>7</sub>
700	5,79	7,78	9,02	5,094	,258 <sub>5</sub>	,347	,402	227,3	,207	,278	,322	181,7
800	5,93	7,91	9,80	5,880	,264 <sub>5</sub>	,353	,437	262,3	,212	,282 <sub>5</sub>	,350	209,8
900	6,05	8,03	10,52	6,680	,270	,358	,469	298,0	,216	,287	,375 <sub>5</sub>	238,3
1000	6,15	8,14	11,20	7,492	,275	,363	,500	334,3	,220	,290 <sub>5</sub>	,400	267,3
1100	6,25	8,24	11,83	8,312	,279	,367	,528	370,8	,223	,294	,422	296,5
1200	6,33	8,32	12,42	9,140	,282 <sub>5</sub>	,371	,554	407,8	,226	,297	,443	326,1
1300	6,40	8,38 <sub>5</sub>	12,99	9,976	,285 <sub>5</sub>	,374	,579 <sub>5</sub>	445,1	,228	,299	,464	355,9
1400	6,46	8,44	13,52	10,82	,288	,377	,603	482,6 <sub>5</sub>	,230 <sub>5</sub>	,301	,483	386,0
1500	6,51	8,50	14,02	11,66	,290 <sub>5</sub>	,379	,625 <sub>5</sub>	520,4	,232	,303	,500	416,0
1750	6,63	8,61	15,11	13,80	,296	,384	,674	615,5 <sub>5</sub>	,236 <sub>5</sub>	,307	,539	492,3
2000	6,71	8,70	16,12	15,96	,299 <sub>5</sub>	,388	,719	712,0 <sub>5</sub>	,240	,310 <sub>5</sub>	,575	569,4
2250	6,78	8,77	17,03	18,15	,303	,391	,760	809,6	,242	,313	,608	647,5
2500	6,84	8,83	17,84	20,35	,305	,394	,796	907,9	,244	,315	,637	726,0
2750	6,88	8,87	18,57	22,56	,307	,396	,828 <sub>5</sub>	1006,6	,246	,317	,663	804,8
3000	6,91	8,90	19,24	24,78	,308 <sub>5</sub>	,397	,858	1105,6	,248	,318	,687	884,0

**O<sub>2</sub>**

Tabelle 98. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des **O<sub>2</sub>** im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94. Dissoziationseinfluß siehe Abb. 21a und 39. Weitere Tabellen, auch für  $G$ , in § 36 und Tabelle 86 und 87.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	5,11	7,01	0,00	0,000	,228	,312	,000	0,000	,159 <sub>8</sub>	,219	,000	0,000
25	5,11 <sub>5</sub>	7,02	0,57	0,175	,228	,312	,025	0,781	,160	,219	,018	5,47
100	5,15	7,14	2,20	0,705	,230	,319	,098	31,45	,161	,223	,069	22,0
200	5,38 <sub>5</sub>	7,37 <sub>5</sub>	3,90	1,429	,240	,329	,174	63,75 <sub>5</sub>	,168	,230	,122	44,7
300	5,63	7,61	5,31	2,177	,251	,340	,237	97,13	,176	,238	,166	68,0 <sub>4</sub>
400	5,85	7,84	6,54	2,952	,261	,350	,292	131,7	,183	,245	,204	92,2 <sub>5</sub>
500	6,04	8,02	7,76	3,746	,269	,358	,346	167,1	,189	,251	,242 <sub>5</sub>	117,1
600	6,19	8,18	8,74	4,555	,276	,365	,390	203,2	,194	,257	,273	142,3
700	6,32	8,31	9,56	5,380	,282	,371	,426 <sub>5</sub>	240,0	,198	,260	,299	168,1
800	6,43	8,41	10,36	6,218	,287	,375 <sub>4</sub>	,462	277,4	,201	,263	,324	194,3
900	6,52	8,51	11,10	7,065	,291	,380	,495	315,2	,204	,266	,347	220,8
1000	6,60 <sub>5</sub>	8,59	11,79	7,920	,295	,383	,526	353,3 <sub>5</sub>	,206	,268 <sub>5</sub>	,368	247,5
1100	6,68	8,66	12,46	8,780	,298	,386 <sub>5</sub>	,556	391,7	,209	,271	,389	274,4
1200	6,74	8,73	13,06	9,648	,301	,389 <sub>4</sub>	,583	430,4 <sub>5</sub>	,211	,273	,408	301,5
1300	6,80	8,79	13,74	10,52	,303 <sub>5</sub>	,392	,613	469,5	,213	,275	,429	328,8
1400	6,86	8,85	14,20	11,40	,306	,395	,633 <sub>5</sub>	508,7	,214	,276 <sub>5</sub>	,444	356,3
1500	6,92	8,90	14,80	12,29	,309	,397	,660	548,4 <sub>5</sub>	,216	,278	,462	384,1
1750	7,05	9,04	15,90	14,54	,314 <sub>5</sub>	,403	,709	648,7	,220	,282	,497	454,4
2000	7,20 <sub>5</sub>	9,19	16,92	16,82	,321	,410	,755	750,2	,225	,287	,526	525,8
2250	7,33	9,32	18,01	19,13	,327	,416	,803 <sub>5</sub>	853,5	,229	,291	,568	597,8
2500	7,45	9,43	18,96	21,47 <sub>5</sub>	,332	,421	,846	958,1	,233	,295	,592 <sub>5</sub>	671,1
2750	7,55	9,53	19,93	23,85	,337	,425	,889	1064,1	,236	,298	,623	745,3
3000	7,63	9,62	20,79	26,25	,341	,429	,927 <sub>5</sub>	1171,1	,238 <sub>5</sub>	,301	,650	820,3

**LUFT**

Tabelle 99. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  der Luft im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94, genauer nach § 11, Tabelle 9—16.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	4,96	6,94 <sub>5</sub>	0,00	0,000	,221	,301	,000	0,000	,171	,240	,000	0,000
25	4,97	6,95 <sub>4</sub>	0,56	0,174	,221	,310	,027	7,7 <sub>6</sub>	,171	,240	,021	6,01
100	5,01	6,99 <sub>5</sub>	2,17	0,696	,223 <sub>5</sub>	,312	,097	31,1	,173	,241	,075	24,0
200	5,10	7,08 <sub>5</sub>	3,84	1,401	,227 <sub>5</sub>	,317	,170	62,5	,176	,245	,133	48,4
300	5,25	7,23 <sub>5</sub>	5,22	2,116	,234	,323	,232	94,4	,181	,250	,180	73,1
400	5,41	7,40	6,39	2,848	,241	,330	,284	127,1	,187	,255	,221	98,3
500	5,58	7,56 <sub>5</sub>	7,42	3,592	,249	,337	,329	160,3	,193	,261	,256	124,0
600	5,73	7,72	8,15	4,361	,256	,344	,370	194,8	,198	,266	,286	150,6
700	5,87 <sub>5</sub>	7,86	9,12	5,132	,262	,351	,407	229,0	,203	,271	,316	177,2
800	6,01	7,99 <sub>4</sub>	9,98	5,932	,268	,357	,445	264,7	,207 <sub>5</sub>	,276	,345	204,8
900	6,11	8,10	10,7 <sub>0</sub>	6,738	,273	,361	,477	300,8	,211	,279 <sub>5</sub>	,370	232,8
1000	6,22	8,20 <sub>5</sub>	11,3 <sub>8</sub>	7,553	,277 <sub>5</sub>	,366	,506	337,0	,215	,283	,392	260,8
1100	6,30	8,29	11,9 <sub>7</sub>	8,380	,281	,370	,534	374,0	,217 <sub>5</sub>	,286	,414	289,3
1200	6,39	8,37	12,5,7	9,214	,285	,373	,560	411,1	,220 <sub>6</sub>	,289	,435	318,1
1300	6,44	8,43	13,1 <sub>0</sub>	10,05	,287	,376	,585	448,4	,222	,291	,454	347,0
1400	6,51	8,49 <sub>6</sub>	13,6 <sub>4</sub>	10,90	,290 <sub>5</sub>	,379	,609	486,3	,225	,293	,472	376,3
1500	6,55	8,54	14,1 <sub>4</sub>		,293	,381	,631		,226 <sub>5</sub>	,295	,488	
1750	6,68	8,66	15,2 <sub>2</sub>		,298	,386	,679		,230 <sub>5</sub>	,299	,525	
2000	6,78	8,76	16,2 <sub>2</sub>		,302	,391	,724		,234	,303	,560	

**OH** Tabelle 100. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  des Hydroxyls im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 34 und Tabelle 43 und 86.

t° C	Je kmol				Je Nm³				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	5,17 <sub>4</sub>	7,16	0,00	0,000	,231	,319 <sub>4</sub>	,000	0,000	,304	,421	,000	0,000
25	5,15 <sub>8</sub>	7,14 <sub>4</sub>	0,70	0,179	,230	,318 <sub>7</sub>	,031	8,54 <sub>8</sub>	,303	,420	,041	10,5 <sub>1</sub>
100	5,10 <sub>2</sub>	7,09	2,31	0,712	,228	,316 <sub>2</sub>	,103	31,7 <sub>7</sub>	,300	,417	,136	41,8 <sub>6</sub>
200	5,06 <sub>5</sub>	7,05	4,18	1,396	,226	,314 <sub>5</sub>	,186 <sub>5</sub>	62,2 <sub>8</sub>	,298	,414 <sub>6</sub>	,246	82,0 <sub>7</sub>
300	5,06	7,05	5,33	2,097	,226	,314 <sub>5</sub>	,238	93,5 <sub>6</sub>	,298	,414 <sub>5</sub>	,313	123,3 <sub>3</sub>
400	5,09	7,07 <sub>5</sub>	6,46	2,828	,227	,316	,288	126,2	,299	,416	,380	166,3 <sub>3</sub>
500	5,14	7,13	7,42	3,540	,229	,318	,331	157,9	,302	,419	,436	208,1 <sub>1</sub>
600	5,22 <sub>5</sub>	7,21	8,32	4,254	,233	,322	,371	189,8	,307	,424	,489	250,9 <sub>1</sub>
700	5,32	7,30 <sub>5</sub>	9,12	4,977	,237	,326	,407	222,0	,313	,429 <sub>5</sub>	,536	292,6 <sub>6</sub>
800	5,43	7,42	9,83	5,720	,242	,331	,439	255,2	,319	,436	,578	336,3 <sub>3</sub>
900	5,54	7,53	10,50	6,462	,247	,336	,468 <sub>5</sub>	288,3	,326	,443	,617	379,9 <sub>9</sub>
1000	5,65	7,64	11,13	7,220	,252	,341	,497	322,1	,332	,449	,654	424,5 <sub>5</sub>
1100	5,76	7,75	11,72	7,964	,257	,346	,523	355,3	,339	,456	,689	468,2 <sub>2</sub>
1200	5,86	7,85	12,30	8,760	,262	,350	,549	390,8	,345	,461 <sub>5</sub>	,723	515,7 <sub>0</sub>
1300	5,96	7,95	12,82	9,555	,266	,355	,572	426,3	,350 <sub>5</sub>	,467	,754	561,7 <sub>7</sub>
1400	6,05 <sub>5</sub>	8,04	13,30	10,36	,270	,359	,593	462,2	,356	,473	,782	609,1 <sub>1</sub>
1500	6,14	8,13	13,73	11,16	,274	,363	,613	497,9	,361	,478	,807	656,1 <sub>1</sub>
1750	6,34	8,33	14,77	13,89	,283	,372	,659	619,9	,373	,490	,868	816,8 <sub>8</sub>
2000	6,50	8,49	15,74	15,34	,290	,379	,702	684,4	,382	,499	,925 <sub>5</sub>	901,8 <sub>8</sub>
2250	6,64	8,62	16,65	17,48	,296	,385	,743	779,8	,390	,507	,979	1028
2500	6,75	8,74	17,46	19,65	,301	,390	,779	876,7	,397	,514	1,027	1155
2750	6,87	8,85	18,24	21,83	,306	,395	,814	974,0	,404	,520 <sub>5</sub>	1,072	1283
3000	6,98	8,97	18,92	24,06	,311 <sub>5</sub>	,400	,844	1073	,411	,527	1,112	1414

**CO** Tabelle 101. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  des Kohlenoxyds CO im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 38 und Tabelle 86.

t° C	Je kmol				Je Nm³				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	4,97	6,96	0,00	0,000	,222	,310 <sub>5</sub>	,000	,0000	,178	,248 <sub>5</sub>	,000	0,000
25	4,99	6,98	0,60	0,174	,222	,310	,026 <sub>7</sub>	7,75	,178	,249	,021	6,20
100	5,01	7,00	2,15	0,697	,224	,312 <sub>5</sub>	,096	30,83	,179	,250	,077	24,8 <sub>9</sub>
200	5,10	7,09	3,77	1,400	,228	,316 <sub>5</sub>	,168	62,46	,182	,253	,134 <sub>6</sub>	50,0 <sub>0</sub>
300	5,25	7,23	5,15	2,118	,234	,323	,230	94,49	,187	,258	,183 <sub>9</sub>	75,64
400	5,40	7,40	6,35	2,847	,241	,330	,283	127,0	,193	,264	,226 <sub>8</sub>	101,7 <sub>7</sub>
500	5,58	7,57	7,40	3,596	,249	,338	,330	160,4	,199	,270	,264 <sub>3</sub>	128,4 <sub>4</sub>
600	5,76	7,75	8,35	4,363	,257	,345 <sub>6</sub>	,372 <sub>5</sub>	194,7	,206	,277	,298	155,8 <sub>8</sub>
700	5,91	7,90	9,17	5,142	,264	,352 <sub>4</sub>	,409	229,4	,211	,282	,327 <sub>5</sub>	183,6 <sub>6</sub>
800	6,04	8,03	9,95	5,939	,270	,358	,444	265,0	,216	,287	,355 <sub>4</sub>	212,1 <sub>1</sub>
900	6,16	8,14 <sub>5</sub>	10,67	6,748	,275	,363 <sub>4</sub>	,476	301,1	,220	,291	,381	241,0 <sub>0</sub>
1000	6,26	8,24 <sub>5</sub>	11,35	7,570	,279	,368	,506	337,7	,223 <sub>5</sub>	,294 <sub>5</sub>	,405 <sub>4</sub>	270,4 <sub>4</sub>
1100	6,34	8,33	12,00	8,401	,283	,371 <sub>6</sub>	,535	374,8	,227	,297 <sub>5</sub>	,428 <sub>6</sub>	300,0 <sub>0</sub>
1200	6,42	8,41	12,55	9,242	,286	,375	,560	412,3	,229	,300	,448 <sub>2</sub>	330,1 <sub>1</sub>
1300	6,48 <sub>5</sub>	8,47	13,15	10,09	,289	,378	,587	450,1	,232	,302 <sub>5</sub>	,469 <sub>6</sub>	360,4 <sub>4</sub>
1400	6,54	8,53	13,67	10,93	,292	,380 <sub>4</sub>	,610	487,7	,234	,304 <sub>5</sub>	,488 <sub>2</sub>	390,4 <sub>4</sub>
1500	6,59	8,57	14,17	11,78	,294	,382 <sub>5</sub>	,632	525,5	,235	,306	,506 <sub>1</sub>	420,7 <sub>7</sub>
1750	6,69	8,67 <sub>5</sub>	15,29	13,93	,298	,387	,682	621,5	,239	,310	,546 <sub>1</sub>	497,8 <sub>8</sub>
2000	6,77	8,75	16,28	16,11	,302	,390 <sub>5</sub>	,726	718,6	,242	,312 <sub>6</sub>	,581 <sub>4</sub>	575,4 <sub>4</sub>
2250	6,83	8,82	17,20	18,31	,305	,393	,767	817,0	,244	,315	,614 <sub>3</sub>	653,9 <sub>9</sub>
2500	6,88	8,87	18,03	20,53	,307	,395 <sub>6</sub>	,804	915,9 <sub>5</sub>	,246	,317 <sub>6</sub>	,643 <sub>9</sub>	733,2 <sub>2</sub>
2750	6,92	8,90	18,78	22,75	,308 <sub>6</sub>	,397	,838	1014,9	,247	,318	,670,7	812,7 <sub>5</sub>
3000	6,94	8,93	19,45	24,96	,310	,398	,868	1113,6	,248	,319	,694 <sub>8</sub>	891,4 <sub>4</sub>

Justi, Spezifische Wärme.

NO

Tabelle 102. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  des Stickoxyds NO im idealen Gaszustand nach Justri. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94. Dissoziationseinfluß siehe Abb. 41 und Tabelle 87 und 88. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in §39 und Tabelle 86.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	5,17 <sub>4</sub>	7,16	0,00	0,000	,231	,319	,000	0,000	,172 <sub>4</sub>	,238 <sub>6</sub>	,000	0,000
25	5,13	7,14 <sub>5</sub>	0,65	0,179	,229	,318	,029	7,98	,171	,238	,021 <sub>7</sub>	5,97
100	5,16	7,15	2,30	0,714	,230	,319	,103	31,85 <sub>5</sub>	,172	,238	,077	23,7 <sub>9</sub>
200	5,26 <sub>4</sub>	7,25	4,00	1,434	,235	,323	,178 <sub>5</sub>	63,98	,175 <sub>4</sub>	,242	,133	47,7 <sub>8</sub>
300	5,44	7,42	5,40	2,166	,242 <sub>5</sub>	,331	,241	96,64	,181	,247	,180	72,1 <sub>8</sub>
400	5,63	7,62	6,60	2,920	,251	,340	,294 <sub>5</sub>	130,3	,187 <sub>6</sub>	,254	,220	97,3 <sub>0</sub>
500	5,81	7,79	7,61	3,690	,259	,348	,339 <sub>5</sub>	164,6	,193 <sub>5</sub>	,260	,254	123,0
600	5,97	7,95	8,55	4,477	,266	,355	,381 <sub>5</sub>	199,7	,199	,265	,285	149,2
700	6,11	8,09	9,53	5,282	,272 <sub>5</sub>	,361	,425	235,7	,203 <sub>5</sub>	,270	,318	176,0
800	6,23	8,22	10,23	6,098	,278	,367	,456	272,1	,207 <sub>6</sub>	,274	,341	203,2
900	6,34	8,32	10,96	6,926	,283	,371	,489	309,0	,211	,277	,365	230,8
1000	6,42	8,41	11,66	7,764	,286 <sub>5</sub>	,375	,520	346,4	,214	,280	,389	258,7
1100	6,49	8,48	12,33	8,610	,290	,378	,550	384,1	,216 <sub>4</sub>	,283	,411	286,9
1200	6,56	8,55	12,92	9,464	,293	,381 <sub>4</sub>	,576	422,2	,219	,285	,431	315,4
1300	6,62	8,61	13,67	10,32	,295 <sub>4</sub>	,384	,610	460,5	,221	,287	,455 <sub>5</sub>	343,9
1400	6,67	8,65	14,00	11,18	,297 <sub>5</sub>	,386	,625	498,9	,222	,288 <sub>4</sub>	,466 <sub>5</sub>	372,5
1500	6,71	8,69 <sub>5</sub>	14,48	12,05	,299 <sub>4</sub>	,388	,646	537,7	,224	,290	,482 <sub>5</sub>	401,5
1750	6,80	8,78	15,63	14,24	,303	,392	,697	635,2	,226 <sub>5</sub>	,293	,521	474,5
2000	6,86	8,85	16,68	16,44	,306	,395	,744	733,5	,228 <sub>6</sub>	,295	,556	547,8
2250	6,91 <sub>4</sub>	8,90	17,65	18,67	,308 <sub>5</sub>	,397	,787	833,1	,230 <sub>4</sub>	,296 <sub>6</sub>	,588	622,1
2500	6,96	8,95	18,57	20,90	,311	,399	,828 <sub>5</sub>	932,4 <sub>5</sub>	,232	,298	,619	696,4
2750	7,00	8,98 <sub>5</sub>	19,42	23,12 <sub>5</sub>	,312	,401	,866	1032	,233	,299	,647	770,6
3000	7,03	9,02	20,24	25,34	,314	,402	,903	1131	,234	,300 <sub>5</sub>	,674 <sub>5</sub>	844,4

CO<sub>2</sub>

Tabelle 103. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  der Kohlensäure CO<sub>2</sub> im idealen Gaszustand nach Justri. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 17 und 94. Vgl. auch Abb. 5. Einfluß der Dissoziation siehe Tabelle 89 und 90. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 12 und 40.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	6,63	8,61	0,00	0,000	,296	,384	,000	0,000	,150 <sub>6</sub>	,196	,000	0,000
25	6,91	8,90	0,74	0,219	,308	,397	,033	9,76	,157	,202	,016 <sub>6</sub>	4,97
100	7,70	9,69	2,89	0,917	,343 <sub>5</sub>	,432	,129	40,90	,175	,220	,065 <sub>7</sub>	20,83
200	8,45	10,47	5,25	1,930	,379	,467	,234	86,11	,193	,238	,119	43,86
300	9,24	11,23	7,33	3,018	,412	,501	,327	134,6	,210	,255	,167	68,59
400	9,80	11,79	9,19	4,160	,437	,526	,410	185,6	,223	,268	,209	94,55
500	10,26	12,25	10,87	5,375	,458	,546 <sub>5</sub>	,485	239,8	,233	,278	,247	122,2
600	10,65	12,63	12,37	6,618	,475	,563 <sub>6</sub>	,552	295,3	,242	,287	,281	150,4
700	10,96	12,94 <sub>5</sub>	13,77	7,897	,489	,577 <sub>5</sub>	,614	352,3	,249	,294	,313	179,5
800	11,22	12,20 <sub>5</sub>	15,03	9,196	,500 <sub>5</sub>	,589	,671	410,3	,255	,300	,341 <sub>6</sub>	209,0
900	11,42	13,41 <sub>5</sub>	16,23	10,53	,510	,598 <sub>5</sub>	,724	470,0	,260	,305	,369	239,4
1000	11,61	13,60	17,32	11,87	,518	,607	,772	529,7	,264	,309	,393 <sub>5</sub>	269,8
1100	11,75 <sub>5</sub>	13,74	18,34	13,25	,524 <sub>5</sub>	,613	,818	591,2	,267	,312	,417	301,2
1200	11,88	13,87	19,30	14,63	,530	,619	,861	652,8	,270	,315	,439	332,5
1300	11,99	13,98	20,23	16,02	,535	,624	,902	714,7	,273	,318	,460	364,1
1400	12,03 <sub>5</sub>	14,07	21,09	17,42	,539	,629	,941	777,4	,275	,320	,479 <sub>4</sub>	396,0
1500	12,17	14,15	21,90	18,84	,543	,631 <sub>4</sub>	,977	840,4	,276 <sub>5</sub>	,322	,498	428,1
1750	12,32	14,31	23,78	22,39	,550	,638	1,059	999,1	,280	,325	,540	508,9
2000	12,43	14,42	25,47	23,99	,554	,643	1,136	1159,5	,283	,328	,579	596,6
2250	12,51 <sub>5</sub>	14,50	26,98	29,60	,558	,647	1,210	1320,6	,284 <sub>4</sub>	,329 <sub>6</sub>	,616 <sub>4</sub>	672,7
2500	12,58	14,57	28,35	33,24	,561	,650	1,265	1483	,286	,331	,644	755,5
2750	12,63	14,62	29,61	36,88	,564	,652	1,329	1645,5	,287	,332	,677	838,2
3000	12,67	14,66	30,76	40,55	,565 <sub>4</sub>	,654	1,373	1809	,288	,333	,699	921,6



**N<sub>2</sub>O** Tabelle 104. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des Stickoxyduls **N<sub>2</sub>O** im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den idealen Gaszustand nach Tabelle 94. Weitere Zahlenangaben, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 41.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$v_\infty$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	6,96 <sub>5</sub>	8,95	0,00	,0000	,311	,399	,000	0,000	,158	,203	,000	0,000
25	7,24 <sub>5</sub>	9,23	1,80	,0228	,323	,412	,080 <sub>3</sub>	10,1 <sub>7</sub>	,165	,210	,041	5,18
100	8,06 <sub>5</sub>	10,05	3,86	,0979	,360	,448	,172	43,68	,183	,228	,088	22,2 <sub>4</sub>
200	8,78	10,77	6,41	2,024	,392	,408 <sub>5</sub>	,286	90,30	,199	,245	,146	45,9 <sub>8</sub>
300	9,41	11,40	8,53	3,135	,420	,508 <sub>6</sub>	,381	139,9	,214	,259	,194	71,2 <sub>3</sub>
400	9,90 <sub>5</sub>	11,89	10,41	4,296	,442	,530 <sub>5</sub>	,464	191,7	,225	,270	,236 <sub>5</sub>	97,6 <sub>0</sub>
500	10,38 <sub>5</sub>	12,37	12,07	5,510	,463	,552	,539	245,8	,236	,281	,274	125,2
600	10,74 <sub>5</sub>	12,73	13,63	6,744	,479	,568	,608	300,9	,244	,289	,310	153,2
700	11,08	13,07	15,01	8,050	,494	,583	,670	359,1	,252	,297	,341	182,9
800	11,29	13,28	16,30	9,368	,504	,592 <sub>5</sub>	,727	417,9	,256	,302	,370	212,8
900	11,49	13,48	17,50	10,72	,513	,601	,781	478,2	,261	,306	,397 <sub>5</sub>	243,5
1000	11,67	13,66	18,59	12,07	,521	,609	,830	538,5	,265	,310	,422	274,2
1100	11,81	13,79	19,62	13,43	,527	,615	,875	599,2	,268	,313	,446	305,1
1200	11,93	13,92	20,61	14,82	,532	,621 <sub>5</sub>	,920	661,2	,271	,316	,468	336,7
1300	12,03	14,02	21,53	16,22	,537	,625 <sub>5</sub>	,960 <sub>5</sub>	723,8	,273	,318 <sub>5</sub>	,489	368,6
1400	12,12	14,11	22,41	17,64	,541	,629 <sub>5</sub>	1,000	787,0	,275	,320 <sub>6</sub>	,509	400,8
1500	12,20	14,19	23,25	19,03 <sub>5</sub>	,544	,633	1,037	849,2	,277	,322	,528	432,5
1750	12,35	14,33 <sub>5</sub>	25,11	22,60	,551	,639 <sub>6</sub>	1,120	100,8	,280	,325 <sub>6</sub>	,570 <sub>5</sub>	513,5
2000	12,45 <sub>5</sub>	14,44	26,78	26,18	,556	,644	1,195	116,8	,283	,328	,608 <sub>5</sub>	594,8
2250	12,53	14,51 <sub>5</sub>	28,27	29,80	,559	,647	1,261	133,0	,285	,330	,642	677,1
2500	12,60	14,59	29,73	33,45	,562	,651	1,326	149,3	,286	,331 <sub>5</sub>	,675 <sub>5</sub>	760,0
2750	12,64	14,63	31,44	36,96	,564	,653	1,403	164,9	,287	,332	,714	839,7
3000	12,68	14,67	32,09	40,77	,566	,654 <sub>5</sub>	1,432	181,9	,288	,333	,729	926,3

**H<sub>2</sub>O** Tabelle 105. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  des Wasserdampfes **H<sub>2</sub>O** im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand siehe § 14, Tabelle 19 und Abb. 7. Einfluß der Dissoziation vgl. Tabelle 87 und 89. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 45.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	5,99	7,98	0,00	0,000	,267	,356	,000	0,000	3,32	,443	,000	0,00
25	6,01	8,00	0,75	0,199 <sub>5</sub>	,268	,357	,033 <sub>5</sub>	8,90	3,33 <sub>5</sub>	,444	,042	11,1
100	6,11	8,10	2,53	0,803	,273	,361	,113	35,8 <sub>3</sub>	3,39	,449 <sub>5</sub>	,140 <sub>4</sub>	44,57
200	6,33	8,32	4,48	1,624	,282 <sub>5</sub>	,371	,200	72,4 <sub>3</sub>	3,51	,462	,248 <sub>6</sub>	90,1 <sub>4</sub>
300	6,57	8,56	6,08	2,466	,293	,382	,271	110,3	3,64 <sub>5</sub>	,475	,337 <sub>4</sub>	136,9
400	6,85	8,84	7,48	3,336	,306	,394	,334	148,8	3,80	,491	,415	185,2
500	7,13	9,12	8,68	4,235	,318	,407	,387	188,9	3,96	,506	,482	235,1
600	7,42	9,41	9,81	5,160	,331	,420	,438	230,2	4,12	,522	,544 <sub>4</sub>	286,4
700	7,73	9,72	10,85	6,118	,345	,434	,484	273,0	4,29	,539	,602	339,6
800	8,03	10,02	11,82	7,112	,358	,447	,527	317,3	4,46	,556	,656	394,8
900	8,31	10,30	12,72	8,136	,371	,459 <sub>5</sub>	,567 <sub>5</sub>	363,0	4,61	,572	,706	451,6
1000	8,59	10,58	13,58	9,160	,383	,472	,609	409,6	4,77	,587	,753 <sub>6</sub>	509,5
1100	8,85	10,84	14,38	10,25	,395	,484	,642	457,4	4,91	,602	,798	569,1
1200	9,09	11,08	15,14	11,34	,405 <sub>5</sub>	,494	,675 <sub>5</sub>	505,9	5,04	,615	,840	629,5
1300	9,32	11,31	15,88	12,45 <sub>4</sub>	,416	,505	,708 <sub>5</sub>	555,6	5,17	,628	,881	691,3
1400	9,53	11,52	16,58	13,61	,425	,514	,740	607,1	5,29	,639	,920	755,4
1500	9,72	11,71	17,26	14,76	,434	,522	,770	658,5	5,39	,650	,958	819,3
1750	10,13	12,12	17,76	17,76	,452	,541	,840	792,5	5,62	,673	,985 <sub>6</sub>	985,9
2000	10,46	12,45	20,28	20,82	,467	,555	,905	928,9	5,80 <sub>5</sub>	,691	1,12 <sub>5</sub>	115,5
2250	10,74	12,73	21,58	23,98 <sub>5</sub>	,479	,568	,963	107,0	5,96	,706	1,19,8	133,1
2500	10,96	12,95	22,80	27,17 <sub>5</sub>	,489	,578	1,017	121,2	6,08	,719	1,26 <sub>5</sub>	150,3
2750	11,11	13,10	23,93	30,44	,496	,584 <sub>5</sub>	1,068	135,8	6,17	,727	1,32 <sub>8</sub>	168,9
3000	11,24	13,23	24,98	33,69	,501 <sub>5</sub>	,590	1,114	150,3	6,24	,734	1,38 <sub>6</sub>	187,0

**SO<sub>2</sub>**

Tabelle 106. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ\text{C}$  des Schwefeldioxyds **SO<sub>2</sub>** im idealen Gaszustand nach Justl. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand nach Tabelle 94 und Abb. 42 und 43. Einfluß der Dissoziation siehe Tabelle 88. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 47.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	7,32	9,31	0,00	0,000	,327	,415	,000	0,000	,114	,145	0,000	0,000
25	7,54	9,52 <sub>4</sub>	0,83	0,235	,336 <sub>4</sub>	,425	,037	10,5	,118	,149	,012 <sub>9</sub>	3,68
100	8,18	10,17	3,09	0,974	,365	,454	,138	43,4 <sub>5</sub>	,128	,159	,048 <sub>3</sub>	15,2 <sub>4</sub>
200	8,95	10,94	5,62	2,030	,399	,488	,250 <sub>6</sub>	90,6	,140	,171	,087 <sub>7</sub>	31,6 <sub>5</sub>
300	9,54	11,53	7,82	3,156	,426	,514	,349	140,8	,149	,180	,122	49,2 <sub>6</sub>
400	10,04	12,03	9,75	4,336	,448	,536 <sub>5</sub>	,435	193,5	,157	,188	,152	67,7
500	10,40	12,38	11,47	5,555	,464	,553	,512	247,8	,162	,193	,179	86,7
600	10,67	12,65	13,00 <sub>5</sub>	6,810	,476	,564	,580	303,8	,166 <sub>5</sub>	,198	,203	106
700	10,87 <sub>5</sub>	12,86	14,40	8,085	,485	,574	,642 <sub>5</sub>	360,7	,170	,201	,225	126
800	11,04	13,02	15,68	9,376	,492	,581	,699 <sub>5</sub>	418,3	,172	,203	,245	146
900	11,17	13,15	16,86	10,69	,498	,587	,752 <sub>4</sub>	476,9	,174	,205	,263	166
1000	11,27	13,25	17,94	12,01	,503	,591	,800 <sub>5</sub>	535,8	,176	,207	,280	187,5
1100	11,35	13,34	18,96	13,34	,506 <sub>5</sub>	,595	,846	595,2	,177	,208	,296	208
1200	11,42	13,41	19,90 <sub>5</sub>	14,68	,509 <sub>6</sub>	,598	,888	654,9	,178	,209	,311	229
1300	11,48	13,46	20,78 <sub>5</sub>	16,0 <sub>3</sub>	,512	,601	,927	715,2	,179	,210	,324 <sub>5</sub>	250
1400	11,53	13,51	21,64	17,3 <sub>7</sub>	,514	,603	,965 <sub>6</sub>	775,1	,180	,211	,338	271
1500	11,57	13,56	22,41	18,7 <sub>2</sub>	,516	,605	1,000	835,2	,180 <sub>6</sub>	,211 <sub>6</sub>	,350	292
1750	11,65	13,63	24,28	22,6 <sub>5</sub>	,519 <sub>6</sub>	,608	1,079	983,8	,181 <sub>8</sub>	,213	,377	344
2000	11,70	13,69	25,79	25,5 <sub>4</sub>	,522	,610 <sub>6</sub>	1,150 <sub>5</sub>	113,9	,182 <sub>6</sub>	,213 <sub>6</sub>	,402 <sub>6</sub>	398,6
2250	11,74	13,73	27,23	28,9 <sub>6</sub>	,524	,612 <sub>4</sub>	1,212	129,2	,183	,214 <sub>3</sub>	,424	452
2500	11,77	13,76	28,52	33,2 <sub>0</sub>	,525	,614	1,272	147,3	,183 <sub>7</sub>	,214 <sub>7</sub>	,445	518
2750	11,79	13,78	29,71	35,8 <sub>3</sub>	,526	,614 <sub>7</sub>	1,330	159,9	,184	,215	,465 <sub>4</sub>	559
3000	11,81	13,79 <sub>5</sub>	30,83 <sub>5</sub>	39,3 <sub>0</sub>	,527	,615 <sub>5</sub>	1,376	175,3	,184 <sub>3</sub>	,215 <sub>3</sub>	,481	613,4

**H<sub>2</sub>S**

Tabelle 107. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ\text{C}$  des Schwefelwasserstoffs **H<sub>2</sub>S** im idealen Gaszustand nach Justl. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94. Einfluß der Dissoziation siehe Tabelle 89. Weitere Tabellen, auch für  $(G - U_0)/T$ , in § 46.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	6,11	8,10	0,00	0,000	,273	,361	,000	0,000	,185	,245	,000	0,000
25	6,18	8,17	0,71	0,252	,276	,364	,031 <sub>7</sub>	11,3	,187	,247	,021 <sub>5</sub>	7,63 <sub>4</sub>
100	6,42	8,41	2,56	0,826	,286	,375	,114 <sub>4</sub>	36,8	,194	,254	,0752	24,9 <sub>7</sub>
200	6,90	8,78	4,61	1,686	,308	,392	,205 <sub>4</sub>	75,2	,209	,265 <sub>5</sub>	,1349	50,9 <sub>7</sub>
300	7,19 <sub>5</sub>	9,18	6,32	2,583	,321	,409	,282	115,2	,217 <sub>5</sub>	,278	,1855	78,1
400	7,61	9,60	7,83	3,520	,339 <sub>5</sub>	,428	,349	157,0	,230	,290	,2297	106,4
500	8,03	10,01	9,19	4,500	,358	,446 <sub>6</sub>	,410	200,8	,243	,303	,2698	136
600	8,42	10,41	10,43	5,520	,376	,464 <sub>4</sub>	,465	246,3	,254 <sub>5</sub>	,315	,3062	167
700	8,78 <sub>5</sub>	10,77	11,58	6,580	,392	,480 <sub>5</sub>	,517	293,6	,266	,326	,3400	199
800	9,11	11,10	12,65	7,680	,406	,495	,564 <sub>5</sub>	342,6	,275	,336	,3714	232
900	9,41	11,39	13,65	8,964	,420	,508	,608	392,7	,284 <sub>5</sub>	,344	,4007	271
1000	9,66	11,65	14,60	9,960	,431	,520	,651	444,4	,292	,352	,4283	301
1100	9,89	11,88	15,49	11,13	,441	,530	,691	496,7	,299	,359	,4545	336,5
1200	10,09	12,08	16,33	12,34	,450	,539	,729	550,4	,305	,365	,4792	373
1300	10,26 <sub>4</sub>	12,25	17,13	13,55	,458	,546 <sub>5</sub>	,764	604,3	,310	,370	,5025	409,7
1400	10,41	12,39	17,89	14,77	,464 <sub>5</sub>	,553	,798	659,0	,315	,375	,5250	446,5
1500	10,55	12,54	18,61	16,02	,471	,559 <sub>5</sub>	,830	714,7	,319	,379	,5460	484,3
1750	10,82	12,80 <sub>5</sub>	20,26	19,20	,483	,571	,914	856,6	,327	,387	,6125	580,5
2000	11,02	13,00	21,78 <sub>5</sub>	22,42	,492	,580	,972	1000	,333	,393	,6390	678
2250	11,17	13,15 <sub>5</sub>	23,13	25,68	,498	,587	1,032	1146	,338	,398	,6993	776,4
2500	11,29	13,27 <sub>5</sub>	24,40	29,00	,504	,592 <sub>5</sub>	1,088	1294	,341	,401	,7157	877
2750	11,38	13,37	25,56	32,31	,508	,596 <sub>5</sub>	1,139	1442	,344	,404	,7728	976,8
3000	11,46	13,44	26,63	35,70	,511	,599 <sub>6</sub>	1,187	1593	,346 <sub>5</sub>	,406 <sub>5</sub>	,7815	1079



Tabelle 108. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des Ammoniaks **NH<sub>3</sub>** im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94, genauer nach Tabelle 18a und 18b, die auch  $C_p$ -Werte für  $t < 0^\circ\text{C}$  enthält. Einfluß der Dissoziation siehe S. 127 und 138 und Abb. 41.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0 \cdot 10^{-3}$
0	6,37	8,35 <sub>5</sub>	,000	0,000	,284	,373	,000	,0000	,374	,491	,000	,0000
25	6,54 <sub>5</sub>	8,52 <sub>5</sub>	,073	0,211	,292	,380 <sub>3</sub>	,032 <sub>5</sub>	,0094	,384	,500 <sub>5</sub>	,042 <sub>8</sub>	,0124
100	6,99	8,97 <sub>5</sub>	2,69	0,867	,312	,400 <sub>4</sub>	,120	,0387	,410	,527	,158	,0509
200	7,73	9,72	4,90	1,798	,345	,433 <sub>5</sub>	,218 <sub>5</sub>	,0802	,454	,570 <sub>5</sub>	,287 <sub>5</sub>	,1056
300	8,48	10,47	6,83	2,848	,378 <sub>5</sub>	,467	,304 <sub>5</sub>	,1271	,498	,615	,401	,1672
400	9,14	11,13	8,58 <sub>4</sub>	3,930	,408	,497	,383	,1753	,537	,654	,504	,2308
500	9,94	11,93	10,19	5,086	,443 <sub>5</sub>	,532	,454 <sub>4</sub>	,2269	,584	,700 <sub>5</sub>	,598	,2986
600	10,62	12,61	11,68	6,310	,474	,562 <sub>5</sub>	,521	,2815	,624	,740	,686	,3704
700	11,26	13,24	13,07	7,601	,502	,591	,580 <sub>3</sub>	,3391	,661	,778	,768	,4463
800	11,85	13,83	14,36	8,953	,529	,617	,641	,3994	,696	,812	,843	,5257
900	12,39	14,38	15,66	10,36 <sub>4</sub>	,553	,642	,699	,4624	,728	,844	,920	,6085
1000	12,89	14,87	16,86	11,87	,575	,664	,752	,5297	,757	,873	,990	,6972
1100	13,33	15,31	18,01	13,42	,595	,683	,803	,5989	,783	,899	1,057	,7880
1200	13,72	15,71	19,05	15,02	,612	,701	,850	,6699	,806	,922	1,118	,8820
1300	14,07	16,06	20,13 <sub>5</sub>	16,64	,628	,717	,898	,7424	,826 <sub>5</sub>	,943	1,182	,9770
1400	14,40	16,38	21,12	18,29	,642	,731	,942	,8161	,845 <sub>5</sub>	,962	1,240	1,074
1500	14,67	16,67	22,10	19,97	,654	,744	,985	,8911	,861 <sub>5</sub>	,979	1,297	1,172
1750	15,27	17,26	24,33	21,67	,681	,770	1,085	,9669	,896 <sub>4</sub>	1,013	1,429	1,272
2000	15,73	17,71	26,36 <sub>5</sub>	23,42	,702	,790	1,176	1,045	,923 <sub>5</sub>	1,040	1,547	1,375
2250	16,07	18,06	28,23	25,21	,718	,806	1,259	1,125	,943 <sub>5</sub>	1,060	1,657	1,480
2500	16,34	18,33	29,97	27,03	,729	,818	1,336	1,206	,960	1,076	1,759	1,597
2750	16,56	18,55	31,66	28,88	,739	,828	1,413	1,288	,972	1,089	1,859	1,696
3000	16,74	18,72	33,02	30,74	,747	,835	1,472	1,372	,983	1,099	1,939	1,805



Tabelle 109. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und  $t^\circ\text{C}$  des Methans **CH<sub>4</sub>** im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94, genauer nach Tabelle 20 und Abb. 8 und 9. Reaktionsgleichgewicht siehe Tabelle 90.

$t^\circ\text{C}$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{\text{id}}$	$\Delta h_0$
0	6,25	8,24	0,00	0,000	,279	,367 <sub>6</sub>	,000	0,00	,390	,515	,000	0,000
25	6,49	8,48	0,69 <sub>4</sub>	0,211	,290	,377 <sub>5</sub>	,030	9,41	,405	,529	,043	13,6
100	7,41	9,40	2,68	0,866	,331	,419	,120	38,6	,462	,586	,167	54,0
200	8,71	10,70	5,04	1,880	,389	,477	,309	83,9	,544	,668	,314	117,3
300	10,16	12,15	7,23	3,030	,453 <sub>5</sub>	,542	,322 <sub>6</sub>	135,2	,634	,758	,451	189,0
400	11,36	13,35	9,28	4,308	,509	,596	,414 <sub>0</sub>	192,2	,712	,836	,579	268,7
500	12,61	14,60	11,2 <sub>1</sub>	5,705	,563	,651	,500 <sub>1</sub>	254,5	,787	,911	,699	355,8
600	13,66	15,65	13,0 <sub>4</sub>	7,218	,609 <sub>6</sub>	,698	,581 <sub>8</sub>	322,0	,852	,976	,813	450,2
700	14,61	16,60	15,7 <sub>9</sub>	8,734	,652	,741	,704 <sub>5</sub>	389,7	,911 <sub>5</sub>	1,035	,985	551,0
800	15,41	17,40	16,4 <sub>5</sub>	10,54	,688	,776	,733 <sub>4</sub>	470,3	,961	1,085	1,02 <sub>6</sub>	657,1
900	16,24	18,23	18,0 <sub>6</sub>	12,31	,725	,813	,805 <sub>7</sub>	549,2	1,013	1,137	1,12 <sub>6</sub>	767,9
1000	16,94	18,93	19,6 <sub>1</sub>	14,17	,756	,844 <sub>5</sub>	,874 <sub>9</sub>	632,2	1,057	1,181	1,22 <sub>3</sub>	883,8

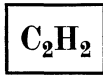


Tabelle 110. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{id}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  des Azetylens C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zwischen 0° und t° C im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Weitere Zahlenwerte in Tabelle 73a und 73b. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94, genauer nach § 50.

t° C	Je kmol				Je Nm³				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{id}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$
0	8,15	10,13	0,00	0,000	,363	,452	,000	0,000	,313	,389	,000	0,000
25	8,61	10,60	0,89	0,26 <sub>1</sub>	,385	,473	,043 <sub>8</sub>	9,64	,331	,407	,038	8,30
100	9,77	11,76	3,42 <sub>5</sub>	1,10 <sub>0</sub>	,436	,524 <sub>5</sub>	,153	49,0 <sub>8</sub>	,375 <sub>5</sub>	,452	,131	42,3
200	10,89	12,98	6,36	2,33 <sub>4</sub>	,486	,578	,284	104,1	,418 <sub>8</sub>	,499	,244	89,7
300	11,72	13,71	8,93	3,67 <sub>5</sub>	,523	,612	,398	164,0	,450 <sub>5</sub>	,527	,343	141,2
400	12,41	14,39	11,2 <sub>0</sub>	5,08 <sub>0</sub>	,553 <sub>5</sub>	,642	,500	226,6	,477	,553	,430	195,2
500	13,02	15,01	13,2 <sub>3</sub>	6,55 <sub>0</sub>	,581	,669 <sub>5</sub>	,590	292,2	,500	,577	,508 <sub>5</sub>	251,7
600	13,57	15,55	15,0 <sub>8</sub>	8,08 <sub>2</sub>	,605	,694	,673	360,6	,521	,598	,580	310,6
700	14,06	16,04	16,7 <sub>8</sub>	9,66 <sub>0</sub>	,627	,716	,748 <sub>8</sub>	431,0	,540	,617	,645	371,3
800	14,51	16,49	18,3 <sub>8</sub>	11,29 <sub>6</sub>	,647	,736	,820	504,0	,558	,634	,706	434,1
900	14,91	16,90	19,8 <sub>7</sub>	12,29 <sub>8</sub>	,665	,754	,886 <sub>5</sub>	578,2	,573	,649	,764	498,1
1000	15,27	17,26	21,2 <sub>7</sub>	14,67 <sub>0</sub>	,681	,770	,949	654,5	,587	,663	,817	563,8

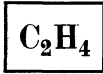


Tabelle 111. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{id}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und t° C des Äthylens C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Weitere Daten siehe § 52. Umrechnung auf den realen Gaszustand nach Tabelle 94, Hydrierungsgleichgewicht s. Tabelle 90.

t° C	Je kmol				Je Nm³				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{id}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$
0	8,03	10,02	0,00	0,000	,358	,447	0,000	0,000	,286 <sub>5</sub>	,357	,000	0,000
25	8,65	10,63	0,90 <sub>4</sub>	0,25 <sub>2</sub>	,386	,474 <sub>5</sub>	0,043	11,24	,379	,379	,032	8,99
100	10,44	12,42	3,50	1,12 <sub>7</sub>	,466	,554	0,156	50,2 <sub>8</sub>	,443	,443	,125	40,2 <sub>0</sub>
200	12,75	14,74	6,73	2,49 <sub>2</sub>	,569	,658	0,300	111,2	,526	,526	,240	88,8 <sub>9</sub>
300	14,74	16,73	9,75	4,06 <sub>5</sub>	,658	,746	0,435	181,4	,597	,597	,347 <sub>6</sub>	145,0
400	16,44	18,42	12,5 <sub>7</sub>	5,82 <sub>8</sub>	,733	,822	0,561	260,0	,657	,657	,448 <sub>4</sub>	207,9
500	17,91	19,90	15,2 <sub>2</sub>	7,74 <sub>5</sub>	,799	,888	0,679	345,5	,710	,710	,543	276,3
600	19,19	21,17	17,7 <sub>2</sub>	9,79 <sub>8</sub>	,856	,945	0,791	437,1	,755	,755	,632	349,5
700	20,31	22,30	20,3 <sub>8</sub>	11,9 <sub>6</sub>	,906	,995	0,896	533,1	,795	,795	,716	426,5
800	21,31	23,30	22,3 <sub>1</sub>	14,3 <sub>3</sub>	,951	1,039	0,995	638,9	,831	,831	,796	510,8
900	22,18	24,17	24,4 <sub>3</sub>	16,6 <sub>1</sub>	,990	1,078	1,090	741,0	,862	,862	,871 <sub>4</sub>	592,5
1000	22,96	24,94	26,4 <sub>4</sub>	19,0 <sub>8</sub>	1,024	1,113	1,180	851,2	,890	,890	,943	680,6



Tabelle 112. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p_0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{id}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  zwischen 0° und t° C von Wassergas (30% CO<sub>2</sub>, 4% CO, 0,6% CH<sub>4</sub>, 0,4% N<sub>2</sub>, 65% H<sub>2</sub>; M=3,010) im idealen Gaszustand nach JUSTI; Dimension: [kcal]. Umrechnung auf realen Gaszustand kann näherungsweise nach der Beattie-Bridgman-Gleichung (§ 20 und 21) oder den Isothermenmessungen an Leuchtgas (Tabelle 115) mit Formeln (4,4) bis (4,7) erfolgen. Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichtes siehe Tabelle 90. Die angegebene Mischung entspricht dem Synthesegas des Leunaprozesses.

t° C	Je kmol				Je Nm³				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p_0}$	$\Delta S_{p=1}^{id}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p_0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$
0	5,41	7,40	0,00	0,000	,241 <sub>5</sub>	,330	0,00	0,000	1,80	2,46	0,00	0,000
100	5,81	7,80	2,37	0,761	,259	,348	,106	33,93	1,93	2,59	0,788	0,253
200	6,07	8,06	4,24	1,555	,271	,359	,189	69,34	2,02	2,68	1,411	0,517
300	6,33	8,32	5,80	2,388	,282	,371	,258	106,5	2,11	2,77	1,929	0,795
400	6,53	8,51	7,19	3,214	,291	,380	,320 <sub>5</sub>	143,4	2,17	2,83	2,391	1,069 <sub>5</sub>
500	6,70	8,68 <sub>5</sub>	8,38	4,077	,299	,387	,374	181,9	2,23	2,89	2,790	1,356
600	6,86 <sub>5</sub>	8,85	9,45	4,955	,306	,395	,422	221,0	2,28	2,94 <sub>5</sub>	3,146	1,649
700	7,03	9,02	10,43	5,848	,314	,402	,465	260,9	2,34	3,00	3,470	1,946
800	7,16	9,15	11,30	6,753	,319 <sub>5</sub>	,408	,504 <sub>5</sub>	301,1	2,38	3,04 <sub>5</sub>	3,760	2,248
900	7,30	9,29	12,14	7,674	,325 <sub>5</sub>	,414	,542	342,3	2,43	3,09	4,040	2,553
1000	7,44	9,43	12,90	8,607	,332	,420	,576	383,8	2,48	3,14	4,292	2,865
1100	7,57	9,56	13,63	9,555	,338	,426	,608	426,1	2,52	3,18	4,535	3,180
1200	7,70	9,68	14,29	10,42	,343	,431 <sub>5</sub>	,638	464,5	2,57	3,23	4,755	3,464

**WAS-  
SER-  
GAS**

Tabelle 113. Spezifische Wärmen  $C_{v\infty}$  und  $C_{p0}$ , Entropiedifferenz  $\Delta S_{p=1}^{id}$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0$  von Wassergas („Lurgigas“  $H_2=38\%$ ,  $CO=38\%$ ,  $CO_2=22\%$ ,  $CH_4=0,6\%$ ,  $N_2=0,4\%$ ;  $M=4,82$ ) im idealen Gaszustand nach JUSTI. Dimension: [kcal]. Umrechnung auf den idealen Gaszustand kann näherungsweise nach der Beattie-Bridgeman-Gleichung (§ 20 und 21) oder den Isothermenmessungen an Leuchtgas (Tabelle 115) erfolgen. Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes mit der Temperatur vgl. Tabelle 90.

$t^\circ C$	Je kmol				Je Nm <sup>3</sup>				Je kg			
	$C_{v\infty}$	$C_{p0}$	$\Delta S_{p=1}^{id}$	$\Delta H_0 \cdot 10^{-3}$	$c_{v\infty}$	$c_{p0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0$	$c_{v\infty}$	$c_{p0}$	$\Delta s_{p=1}^{id}$	$\Delta h_0 \cdot 10^{-3}$
0	5,24	7,22	0,00	0,000	,234	,322	,000	0,000	1,09	1,50	0,00	0,000
100	5,54	7,52	2,29	0,738	,247	,336	,102	32,90	1,15	1,56	0,47 <sub>5</sub>	0,153
200	5,76	7,74	4,08	1,502	,257	,346	,182	67,01	1,19	1,60	0,84 <sub>6</sub>	0,311 <sub>5</sub>
300	6,00	7,98	5,58	2,291	,267 <sub>5</sub>	,356	,249	102,1	1,24	1,65 <sub>5</sub>	1,16	0,475
400	6,20	8,19	6,91	3,095	,277 <sub>5</sub>	,365	,308	138,1	1,28 <sub>6</sub>	1,70	1,43	0,642
500	6,38 <sub>5</sub>	8,37	8,06 <sub>5</sub>	3,926	,285	,373 <sub>5</sub>	,360	175,2	1,32 <sub>4</sub>	1,73 <sub>6</sub>	1,67	0,814
600	6,57	8,55	9,00	4,774	,293	,382	,402	213,0	1,36	1,77 <sub>4</sub>	1,87	0,990
700	6,73	8,72	10,04	5,636	,300	,389	,448	251,4	1,39 <sub>6</sub>	1,81	2,08	1,169
800	6,87	8,86	10,88	6,513	,307	,395	,485	290,6	1,42 <sub>5</sub>	1,84	2,25 <sub>6</sub>	1,351
900	7,01	8,99	11,69	7,405	,313	,401	,521 <sub>5</sub>	330,4	1,45	1,86 <sub>5</sub>	2,42 <sub>4</sub>	1,536
1000	7,13	9,16	12,43	8,310	,318	,409	,555	370,8	1,48	1,90	2,58	1,723
1100	7,26	9,28	13,14	9,141	,324	,414	,586	407,8	1,50 <sub>6</sub>	1,92 <sub>4</sub>	2,72 <sub>5</sub>	1,896
1200	7,37	9,40	13,77	10,06	,329	,419	,614	448,7	1,53	1,95	2,85 <sub>6</sub>	2,086

**LEUCHT-  
GAS**

Tabelle 114. Wahre spezifische Wärme von Leuchtgas in [kcal/kmol · Grad], [kcal/Nm<sup>3</sup> · Grad], [kcal/kg · Grad] nach JUSTI; zugrunde gelegt ist die Zusammensetzung des Berliner Stadt-gases mit 49% H<sub>2</sub>, 19% CH<sub>4</sub>, 2% C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, 13% CO, 3% CO<sub>2</sub> und 14% N<sub>2</sub>, wobei C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> als C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gerechnet ist. Die Umrechnung auf den realen Gaszustand kann nach den Angaben der Tabelle 115 [Formel (4,3b), S. 5] erfolgen; Reaktionen innerhalb des Gases sind unberücksichtigt.

$t^\circ C$	Je kmol	Je Nm <sup>3</sup>	Je kg	$t^\circ C$	Je kmol	Je Nm <sup>3</sup>	Je kg
0	7,2 <sub>6</sub>	0,32 <sub>4</sub>	0,54 <sub>6</sub>	600	9,4 <sub>2</sub>	0,42 <sub>0</sub>	0,70 <sub>9</sub>
100	7,4 <sub>3</sub>	0,33 <sub>1</sub>	0,55 <sub>9</sub>	700	9,7 <sub>2</sub>	0,43 <sub>3</sub>	0,73 <sub>1</sub>
200	8,0 <sub>5</sub>	0,35 <sub>3</sub>	0,60 <sub>6</sub>	800	9,9 <sub>9</sub>	0,44 <sub>3</sub>	0,75 <sub>1</sub>
300	8,4 <sub>2</sub>	0,37 <sub>3</sub>	0,63 <sub>4</sub>	900	10,2 <sub>6</sub>	0,45 <sub>7</sub>	0,77 <sub>2</sub>
400	8,7 <sub>5</sub>	0,39 <sub>0</sub>	0,65 <sub>8</sub>	1000	10,5 <sub>0</sub>	0,46 <sub>8</sub>	0,78 <sub>9</sub>
500	9,1 <sub>0</sub>	0,40 <sub>6</sub>	0,68 <sub>5</sub>				

**LEUCHT-  
GAS**

Tabelle 115.  $p \cdot v$ -Werte und Kompressibilitätswerte  $\kappa = p \cdot v / (p \cdot v)_{t=0, p=0}$  des Leucht-gases der Berliner Städtischen Gaswerke nach J. OTTO.  $p \cdot v$  ist bei  $t = 0^\circ C$  und  $p = 760$  mm Hg = 1 gesetzt; Zusammensetzung des Berliner Leucht-gases in Volum-prozent: 49% H<sub>2</sub>, 19% CH<sub>4</sub>, 2% C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, 13% CO, 3% CO<sub>2</sub> und 14% N<sub>2</sub>.

$p$ [ $\frac{kg}{cm^2}$ ]	- 50°		0°		+ 50°	
	$p \cdot v$	$\kappa$	$p \cdot v$	$\kappa$	$p \cdot v$	$\kappa$
0	0,8171	1,000	1,0002	1,000	1,1833	1,000
10	0,8122	0,994	0,9989	0,999	1,1852	1,002
25	0,8052	0,985	0,9978	0,998	1,1882	1,004
50	0,7956	0,974	0,9983	0,998	1,1946	1,010
75	0,7893	0,966	1,0014	1,001	1,2029	1,017
100	0,7873	0,964	1,0070	1,007	1,2126	1,024
125	0,7899	0,967	1,0148	1,015	1,2236	1,034
150	0,7967	0,975	1,0245	1,024	1,2360	1,044
175	0,8071	0,988	1,0355	1,036	1,2500	1,056
200	0,8192	1,003	1,0490	1,049	1,2661	1,070
250	0,853	1,044	1,083	1,083	1,304	1,101
300	0,922	1,128	1,133	1,133	1,347	1,138

Die Zahlen der beiden letzten Zeilen sind aus den Messungen von OTTO extrapoliert, die anderen interpoliert und ausgeglichen.

Tabelle 116. Heizwerte technischer Gase, kritisch zusammengestellt von J. OTTO. (Vgl. DIN 1872.)  $M$  Molekulargewicht,  $V_m$  Normales Molvolumen,  $H_o$  oberer Heizwert,  $H_u$  unterer Heizwert.

Gas	M	$V_m$	$H_o$	$H_u$	$H_o$	$H_u$	$H_o$	$H_u$
			[kcal/kmol]	[kcal/kmol]	[kcal/kg]	[kcal/kg]	[kcal/Nm <sup>3</sup> ]	[kcal/Nm <sup>3</sup> ]
Kokskohlenstoff . . .	C	12,00						
bei Verbrennung zu CO <sub>2</sub> . . . . .	C	12,000	97 000	97 000	8 080	8 080		
bei Verbrennung zu CO . . . . .	C	12,000	29 300	29 300	2 440	2 440		
Kohlenstoff ( $\beta$ -Graphit) bei Verbrennung zu CO <sub>2</sub> . . . . .	C	12,000	94 300	94 300	7 860	7 860		
bei Verbrennung zu CO . . . . .	C	12,000	26 600	26 600	2 220	2 220		
Kohlenoxyd . . . . .	CO	28,00	22,40	67 700	67 600	2 420	2 420	3 020
Wasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub>	2,0156	22,43	68 350	57 590	33 910	28 570	3 050
Methan . . . . .	CH <sub>4</sub>	16,03	22,36	212 800	191 290	13 280	11 390	9 520
Azetylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,02	22,22	313 000	302 240	12 030	11 620	14 090
Äthylen . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,03	22,24	340 000	318 490	12 130	11 360	15 290
Äthan . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,05	22,16	372 800	340 530	12 410	11 330	16 820
Propylen . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,05	21,96	495 000	462 730	11 770	11 000	22 540
Propan . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,06	21,82	536 000	487 580	12 040	11 070	24 320
Butylen . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56,06	(22,4)	652 000	608 980	11 630	10 860	(29 110)
Normal-Butan . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,08	21,49	687 900	634 120	11 840	10 920	32 010
Iso-Butan . . . . .		21,77	686 300	632 520	11 820	10 890	31 530	29 050
Benzoldampf . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,05	(22,4)	783 000	750 730	10 030	9 620	(34 960)
Methylchlorid . . . . .	CH <sub>3</sub> Cl	50,48	21,88	170 000	153 870	3 370	3 050	7 770
Ammoniak . . . . .	NH <sub>3</sub>	17,031	22,08	91 000	74 870	5 340	4 400	4 120
Schwefelwasserstoff bei Verbrennung zu SO <sub>2</sub> . . . . .	H <sub>2</sub> S	34,08	22,14	136 000	125 240	3 990	3 680	6 140
bei Verbrennung zu SO <sub>3</sub> . . . . .	H <sub>2</sub> S	34,08	22,14	159 500	148 740	4 680	4 360	7 200

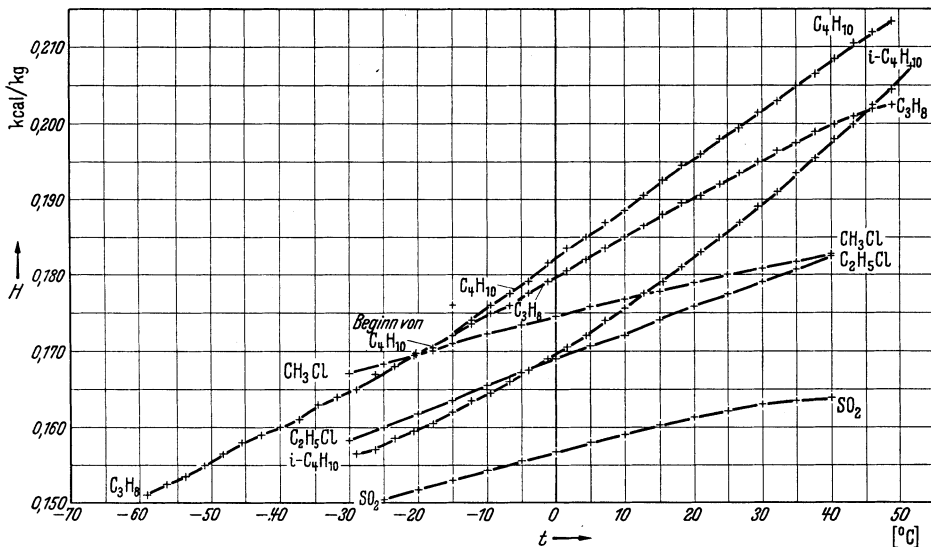


Abb. 42. Enthalpiedifferenz  $H$  (kcal/kg) der gesättigten Dämpfe verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  °C. Umgerechnet und gezeichnet nach der Zusammenstellung von H. M. SPIERS, Technical Data on Fuel, London 1935.

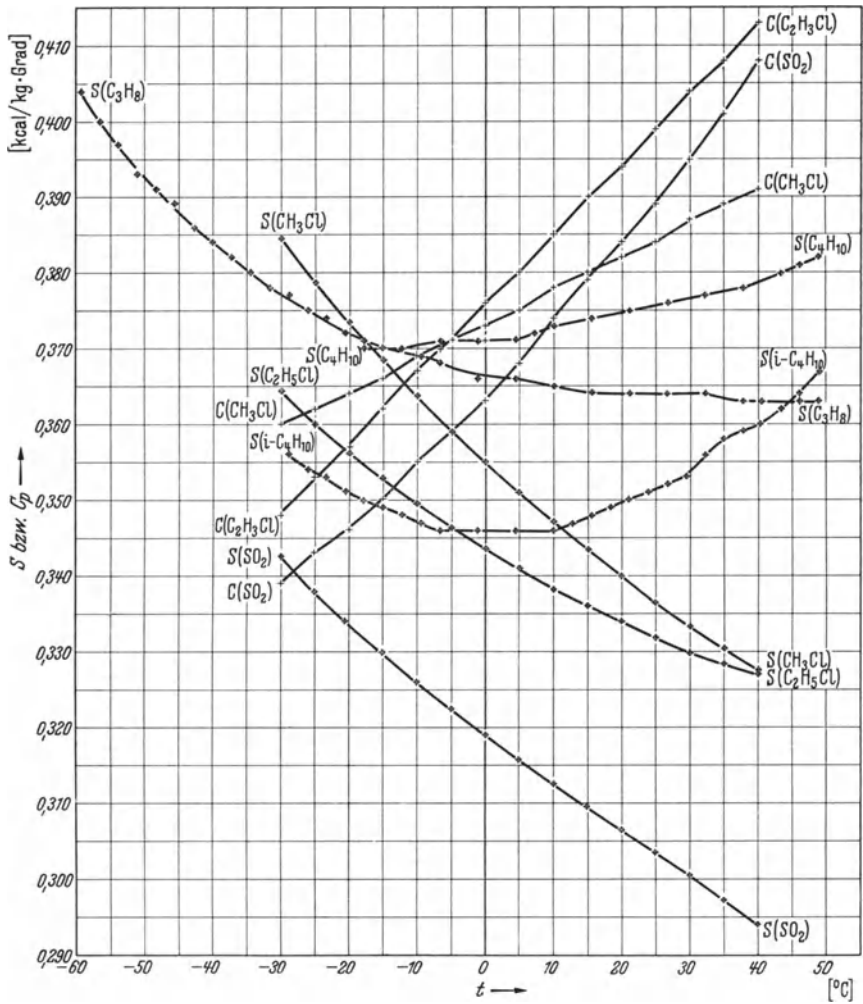


Abb. 43. Spezifische Wärme  $c_p$  und Entropiedifferenz  $\Delta s_g$  [kcal/kg·Grad] der gesättigten Dämpfe verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  °C. Umgerechnet und gezeichnet nach der Zusammenstellung von H. M. SPIERS, Technical Data on Fuel, London 1935.

## Namenverzeichnis.

- Adel 73.  
 Ader 87, 120.  
 Ahlberg 115.  
 Ahrens 119.  
 Amagat 37, 41, 137.  
 Anderson, C. T. 118.  
 — T. F. 105.  
 Andrews 115.  
 Archibald 103.  
 Ashley 102.  
 Austin 86, 94.
- Badger 73, 94, 95, 96, 97, 98,**  
 108, 111.  
 Badstübner 123.  
 Bahlke 123.  
 Bailey 100.  
 Barker 95, 97, 100, 105.  
 Barnes 66, 77, 93, 94, 109, 130,  
 132, 134.  
 Bartels 36.  
 Bartlett 18, 43.  
 Bartholomé 58, 79, 80, 103.  
 Barton 90.  
 Bartunek 100.  
 Baumann 101.  
 Beattie 35, 39, 43, 78.  
 Becker, R. 140.  
 Berger 32, 36.  
 Berthelot 14ff., 42, 78, 97.  
 Bertram 82, 94, 108, 109, 111,  
 114, 119.  
 Beutler 74.  
 Binder 97.  
 Birge 74, 82.  
 Bjerrum 77.  
 Blagg 122.  
 Blaisse 40.  
 Blanchard 115.  
 Blue 96, 104, 109.  
 Boer, de 19.  
 Bohr 47.  
 Bonhoeffer 58, 81.  
 Bonner 111.  
 Boyle 8.  
 Brackett 97.  
 Bradley 23.  
 Bridgeman 39, 78.  
 Brockway 99.  
 Brown, O. L. J. 98.  
 Brunauer 70, 108, 112, 115.  
 Bütefisch 120, 140.  
 Burdick 35.  
 Burks 43.
- Cassie 100.  
 Cederberg 125.  
 Chapman 67, 89.  
 Choi 97.  
 Chopin 82, 94.  
 Clausius 14.  
 Clayton 82, 88.  
 Clusius 58, 72, 79, 80, 82, 85,  
 88, 89, 91, 96, 103, 104,  
 106, 110.  
 Collins 115.  
 Cope 123.  
 Cornish 76.  
 Cragoe 28, 36, 106.  
 Crawford 117.  
 Cross 98, 99, 104, 105.  
 Cupples 18, 43.  
 Czerny 48.
- Dalton 41.**  
 Dana 35.  
 David, W. T. 141.  
 Davis 76, 81, 87.  
 Dawson 80.  
 Deitz 115.  
 Deming 18.  
 Dennison 73, 98.  
 Deslandres 50.  
 Dickinson 109.  
 Dillon 109.  
 Dodge 138.  
 Dolch 140.  
 Dolley 42.  
 McDougall 102, 107, 110.
- Eastman 76.  
 Egan 94.  
 Egloff 118.  
 Einstein 62.  
 Elbe, v. 86.  
 Elliot 87.  
 Eucken 7, 10, 25, 26, 29, 30,  
 32, 36, 56, 59, 66, 67, 70,  
 76, 77, 82, 86, 87, 89, 91,  
 94, 97, 108, 109, 111, 112,  
 113, 114, 120, 136, 140.
- Fermi 67, 73.  
 Fleer 140.  
 Fowler, R. H. 41, 66, 68.  
 Francis 35.  
 Frank 104, 106, 110.  
 Freudenberg 101.
- Fried 36, 66.  
 Frost 134.  
 Fung 105.
- Gaddy 18.**  
 Galitzine 42.  
 Giauque 66, 74, 81, 82, 85, 87,  
 88, 94, 96, 100, 102, 103,  
 104, 105, 107, 109, 130,  
 132.  
 Gibbs 41.  
 Gibby 43.  
 Gillespie 41, 139.  
 Gordon 66, 67, 93, 94, 98, 101,  
 109, 129, 130, 132, 133,  
 134.  
 Gregory 58.  
 Griffith 88, 94.  
 Gruyter 34.  
 Gulbransen 106.  
 Gusak 22.
- Hadlock 35.**  
 Hales 23.  
 Harteck 58.  
 Hauck 97.  
 Hausen 23, 27, 30.  
 Hedfeld 108.  
 Heisenberg 49.  
 Henning 82, 86, 94, 110, 120.  
 Henry, P. S. 82, 86, 94.  
 Herzberg 64.  
 Hetherington 18.  
 Heuse 76, 91, 108, 109, 111,  
 113.  
 Hiller 59, 76, 96.  
 Hoffmann, G. 87.  
 Holborn 24, 42, 82, 86, 94.  
 Houston 93.  
 Houthoff 22.  
 Howard 106.  
 Huffmann 118.  
 Hyman 74.
- Ikehara 43.  
 Ionescu 105.
- Jakob 23, 26.**  
 Jenkins 35, 90.  
 Jeppesen 74, 76.  
 Jevons 64.  
 Johnston 67, 76, 80, 81, 83,  
 85, 87, 89, 130.



- Justi 8, 27, 35, 60, 64, 82, 84,  
86, 93, 94, 109, 111, 117,  
128, 130, 136, 142—151.  
Justice 122.
- Kambeitz 34.  
Karwat 36, 66.  
Kassel 93, 95, 117, 132, 133,  
134.  
Kay 123.  
Keesom 22, 26.  
Kelley 94, 118.  
Kemp 100, 103, 112, 113.  
Kennedy 117.  
Keyes 43, 110.  
King 86.  
Kistiakowsky 114.  
Kneser 140.  
Knoblauch 30.  
Kohlrausch, F. 120.  
— K. W. F. 52.  
Koch, We. 30, 103.  
Kratzer 49, 50, 63.  
Krichevsky 139.  
Kuenen 43.  
Kuss 110.  
Kvalnes 18.
- Lacey 35, 116.  
Lange 76.  
Larson 138.  
Laue, v. 27.  
McLennan 58.  
Levin 108.  
Lewis, B. 86.  
— C. M. 93.  
— E. P. 90.  
— G. N. 41, 107, 137, 138.  
— W. K. 123.  
Liddel 97.  
Long, E. A. 79, 103, 106.  
Lorentz 42.  
Loschmidt 2.  
Lüde, v. 82, 89, 94, 97, 109.  
Lüder 93, 108, 111, 128.  
Lundberg 115.  
Lurie 41.  
Lussac 8.  
Lutz 120.
- Magat 77, 82.  
Manov 98.  
Masson 42, 43.  
Matossi 108.  
Mayer, F. E. u. M. G. 70, 108,  
112, 115.  
Mecke 97, 101, 108.  
Meissner, W. 5.  
Meyer, C. F. 108.  
Michels, A. 19, 26, 32, 34, 40.  
— C. 26, 40.  
Mollier 2.  
Montgomery 132.  
Morrell 118.
- Mücke 77.  
Mulholland 58.  
Mulliken 90.  
Murphy 121, 122.
- Nederbragt 26, 32.  
Nernst 7, 37, 125.  
Niessen 34.  
Noell 23.
- d'Or 91.  
Osborne, N. S. 28, 106.  
Osterberg 22, 25.  
Otto 13, 42, 121, 142, 151, 152.  
Overstreet 66, 81, 87, 88, 107,  
109, 130, 132.
- Parks 117, 118.  
Partington 86, 87, 91.  
Parts 70, 108, 109, 111, 112.  
Pauling 72, 89, 97, 102.  
Pavlov 22.  
Penning 42.  
Pier 77.  
Pitzer 113, 115, 116.  
Pivovarova 22.  
Planck 7, 45, 62.  
Plank 27, 34.  
Plyler 95.  
Poffenberger 35.  
Pollitzer 125.
- Raisch 30.  
Raman 51.  
Randall, H. M. 106.  
— M. 41, 107, 137, 138.  
Rasetti 51, 109.  
Reichardt 81.  
Reiche 46.  
Ribaud 141.  
Roebuck 22, 23, 24, 25.  
Robbins 35.  
Ruedy 108.  
Ruhoff 114.
- Schaafsma 35.  
Schaefer, Cl. 108.  
Scheel 23, 76.  
Scheffers 128, 136.  
Schmid, R. 90.  
Schmidt, Fr. 22.  
Schottky 59, 68.  
Schweikert 108.  
Sachsse 114.  
Sackur 53.  
Sage 35, 116.  
Sanderson 98.  
Scott 44.  
Sherratt 88, 94.  
Shilling 86, 91.  
Shomate 117.  
Shupe 18.
- Simon 75.  
Sligh 28, 106.  
Smith, H. A. 114.  
— H. D. 58.  
— L. B. 43, 110.  
Smyth, H. D. 105.  
Spencer 128.  
Spiers 152, 153.  
Sponer 83.  
Stern 54.  
Sterne 68.  
Stimson 28, 106.  
Stock 110.  
Stout 102.
- Tanner 43.  
Taylor, R. S. 43, 110.  
Teller 109, 112.  
Tetrode 53.  
Thomas, C. L. 118.  
— S. R. 118.  
Timm 35.  
Topley 113.  
Trautz 87, 120, 122, 123.  
Tremearne 18, 43.  
Trumpy 73.
- Urk, van 43.  
Ulich 68, 125.
- Vaughen 96, 114.  
Veith 97.  
Verschoyle 43.  
Villars 110.  
Vold 120.  
Voller 87.
- Waals, van der 10.  
Wagner, C. 68.  
Walker 82, 130.  
Weber, H. C. 123.  
Webster 35, 116.  
Weigert 113.  
Weizel 57, 64, 68.  
White, A. H. 140.  
Wilhelm 58.  
Willcox 114.  
Wilson 70.  
Witmer 89.  
Witt 113.  
Wohl, A. 36.  
— K. 37, 38, 55, 67, 77, 82.  
Wolf, F. 120.  
Woo 73, 94, 95, 98, 108.  
Wood, R. W. 87, 115.  
Worthing 25.  
Wouters 19.  
Wright 98, 106.
- Yost 105.
- Zeise 47, 55, 57, 59, 65, 68, 73,  
96, 130, 131, 132, 133.

## Sachverzeichnis.

- Äthan 34, 37, 69, 112—114, 142, 152.  
 Äthyläther 37, 40.  
 Äthylchlorid 152, 153.  
 Äthylen 26, 34, 37, 42, 69, 111, 142, 150, 152.  
 Äthylenchlorid 153.  
 Amagat-Einheit 20, 27, 34.  
 Ammoniak 27—30, 69, 106 bis 108, 127, 138, 142, 149.  
 Arbeitsvermögen 3.  
 Argon 13, 25, 40, 42, 142.  
 Arsenwasserstoff 69.  
 Atmosphäre 2.  
 Ausdehnungskoeffizient 18, 25.  
 AVOGADROSCHER Satz 2.  
 Azetylen 37, 69, 108, 142, 152.
- B** s. Virialkoeff.  
 Bandenspektrum 50—53.  
 BEATTIE-BRIDGEMANSCHER Gleichung 39—45.  
 Benzol 115, 142, 152.  
 Berthelot-Gleichung 14—35.  
 Boyle-Temperatur 13, 138.  
 Bromwasserstoff 121, 132.  
 Butan 35, 115—117, 152, 153.  
 Buten 116.  
 Butylen 116, 152.
- Cal** 3.  
 Callendar-Gleichung 35.  
 Chemische Konstante 5, 7, 67, 70.  
 Chlor 87, 121, 130, 142.  
 Chloroform 119.  
 Chlorwasserstoff 37, 49, 87, 121, 132, 142.  
 $C_D$  134—136.  
 $C_p$  4, 142—153.  
 Cuft 3.  
 $C_v$  4, 142—153.  
 Cyclohexan 118.
- Dampfdruckkonstante** 5, 7, 67, 70.  
 Dampftafelkonferenz 3.  
 Deuterium 78—80, 121.  
 Deuteriumbromid 121.  
 Deuteriumchlorid 121.  
 Deuteriumjodid 121.  
 Deuteriumoxyd 69, 103.  
 Dichloridfluorkohlenstoff 119.
- Dichte 18, 142.  
 Dissoziationsanteil  $C_D$  134 bis 136.  
 Dissoziationsgleichgewicht 123.  
 Dissoziationsgrad 126—128.  
 Dissoziationswärme 126.  
 Dizyan 69, 119.  
 Druckabhängigkeit kalorischer Daten 15—45, 142.
- Eikosan** 118.  
 Einstoffsystem 6.  
 Empirische Formeln 122.  
 Energie, freie 4.  
 — innere 4.  
 Enthalpie 4.  
 — freie 5, 62, 72, 126, 129.  
 Entropie 4, 5, 64, 70, 141, 142—151.
- Ft, ft<sup>3</sup>** 3.  
 Flüchtigkeit 137.
- G** (freie Enthalpie) 5, 129.  
 Gasgesetz, ideales 8—10, 124, 137.  
 Gasgemische 6, 13, 39—45, 120, 121, 142, 150.  
 Gleichgewichtskonstante 6, 7, 126—134.  
 Graphit 134, 152.  
 Grundschrwingungen 62, 66, 69, 119.
- H** (Enthalpie) 4.  
 Halbempirische Zustandsgleichungen 35—45.  
 Halogenderivate 119.  
 Helium 13, 26, 40, 142.  
 Heptan 118.  
 Hexamethyläthan 118.  
 Hexan 118.  
 Hydroxyl 80—83, 145.
- Idealgas** 8.  
 Inch (in) 3.  
 Isobaren 19, 26, 29.  
 Isobutan 116, 152, 153.  
 Isothermen 11, 33, 34.  
 Isowasserstoff 121.  
 IT-cal 4.
- J** (Trägheitsmoment) 48, 66, 67, 69, 117.  
 Jod 121, 131.  
 Jodwasserstoff 27.  
 Joule-Effekt 6, 18.  
 Joule-Thomson-Effekt 6, 17, 24.
- Kalorie** 3.  
 kcal 3.  
 kg/cm<sup>2</sup> 2.  
 kmol 2.  
 Kohlenoxyd 87—89, 121, 127, 134, 142, 145, 152.  
 Kohlenoxysulfid 69, 99.  
 Kohlensäure 17—25, 40, 69, 72, 92—95, 121, 127, 133, 134, 138, 140, 142, 146.  
 Kohlenwasserstoffe, höhere 123.  
 Kokskohlenstoff 152.  
 Kompressibilität 15, 142.  
 Kritischer Koeffizient 13.  
 Kubikfuß 3.
- Lbs** (pound) 2.  
 Leuchtgas 121, 151.  
 Leunagas 120, 150.  
 LOSCHMIDTSCHER Zahl 2.  
 Luft 13, 23, 27, 40, 120, 142, 144.  
 Lurgigas 120, 150.
- Methan** 26, 32—34, 40, 69, 70, 109—111, 142, 149, 152.  
 Methylamin 141.  
 Methylbutan 118.  
 Methylchlorid 37, 119, 142, 152.  
 Methylenchlorid 119.  
 Methylhexan 118.  
 mol 2.  
 Moleküle, einatomige 53—56.  
 — mehratomige 67—73, 89 bis 123.  
 — zweiatomige 56—67.  
 Molekulargewicht 2, 142.  
 Molvolumen 2, 142.  
 Molwärme 2.
- Nm<sup>3</sup>, nm<sup>3</sup>** 2.  
 Neon 13, 40, 142.  
 Neopentan 115—117.

- NERNSTscher Satz** 7.  
 Nichtgleichgewichterscheinungen 139—141.  
 Normalbutan 35, 115—117, 142, 152.  
 Normkubikmeter 2.  
 Normkubikmeter-Gewicht 142.  
  
**Okтан** 118.  
 Orthowasserstoff 73.  
  
**P p** (Druck) 5.  
 p (reduzierter Druck) 12.  
 Parawasserstoff 73.  
 Pentakosan 118.  
 Pentan 37.  
 Petroleum 122.  
 Phosphorwasserstoff 69, 70, 105.  
 PLANCKSche Funktion 60—65.  
 PLANCKSches Wirkungsquantum 45.  
 Propan 35, 115—117, 142, 152, 153.  
 Propylen 115—117, 142, 152.  
 Pound 2.  
  
**R** (Gaskonstante) 8, 13.  
 Ramanspektrum 51—53.  
 Reaktionsgleichgewichtskonstante 7, 123—126.  
 Reduzierte Größen 12.  
 Rotationsschwingungsspektrum 49.  
 Rotationspektrum 48.  
  
**S** (Entropie) 4, 5, 141, 142 bis 151.  
 Sauerstoff 13, 22, 40, 83—87, 135, 138, 142, 144.  
 Schallgeschwindigkeitsdispersion 140.  
 Schottky-Funktion 59.  
 Schwefeldioxyd 69, 105, 121, 133, 142, 148.  
 Schwefelhexafluorid 119.  
 Schwefelkohlenstoff 69, 98, 133, 142, 148, 152.  
 Schwefelwasserstoff 69, 70, 104, 121.  
 Schweflige Säure 132.  
 Selenhexafluorid 119.  
 Spannungskoeffizient 18, 25.  
 Spektroskopie 47—53.  
 Spezifische Wärme 2, 119, 142—153.  
 Standardentropie 63, 67, 75, 80, 83, 86, 89, 92, 95, 97, 99, 101, 102, 104, 106, 107, 110, 111, 113, 117, 118.  
 Stickoxyd 89, 92, 127, 131, 142, 146.  
 Stickoxydul 37, 69, 89—92, 127, 131, 142, 146, 147.  
 Stickstoff 13, 18—22, 40, 81 bis 83, 121, 130, 132, 135, 142, 143.  
 Symmetriezahl 66, 69.  
 Synthesegas 120, 140, 150, 151.  
  
**T** (absolute Temperatur) 4, 102.  
 t (Centigrad) 102.  
 t (reduzierte Temperatur) 12.  
 Tellurhexafluorid 119.  
 Temperatur, charakteristische 55, 66, 69, 73, 119.  
 Tetrachlorkohlenstoff 69, 119.  
 Tetrafluorkohlenstoff 69, 119.  
 Torr (mm Hg) 9.  
 Trägheitsmoment 48, 66, 67, 69, 117.  
 Trimethylpentan 118.  
 Tritriakontan 118.  
  
**U** (innere Energie) 4, 5, 46.  
  
**V** (spezifisches Volumen) 3, 9, 12, 25, 152.  
 $\bar{v}$  (reduziertes Volumen) 12.  
 Vielfachheit 69, 119.  
 Virialkoeffizient 13, 15, 35, 108.  
 Volumabhängigkeit der kalorischen Daten 15.  
  
**WAALS, VAN DER**, Zustandsgleichung 10—14, 137.  
 Wasserdampf 26, 30—32, 69, 70, 101—103, 121, 128, 131, 133, 136, 147.  
 Wassergas 120, 127, 134, 150.  
 Wasserstoff 13, 40, 73—77, 121, 130, 135, 142, 143, 152.  
 Wechselwirkung 8, 65.  
 WOHLsche Gleichung 26—39.  
  
**Z** (Zustandssumme) 45—73.  
 Zoll 3.  
 Zustandsgleichung, thermische 8—45.  
 Zustandsgrößen 5.  
 Zyanwasserstoff 69, 97, 141.

**Einführung in die technische Thermodynamik.** Von Prof. Dr.-Ing. Ernst Schmidt, Danzig. Mit 182 Abbildungen im Text und 2 Dampftafeln. VIII, 314 Seiten. 1936. Gebunden RM 15.—

---

**Die Grundgesetze der Wärmeübertragung.** Von Prof. Dr.-Ing. H. Gröber, Berlin, und Reg.-Rat Dr.-Ing. S. Erk, Berlin. Zugleich zweite, völlig neu bearbeitete Auflage des Buches: H. Gröber, Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges. Mit 113 Textabbildungen. XI, 259 Seiten. 1933. Gebunden RM 22.50

---

**Die Wärmeübertragung.** Ein Lehr- und Nachschlagebuch für den praktischen Gebrauch. Von Prof. Dipl.-Ing. M. ten Bosch, Zürich. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Mit 148 Textabbildungen, 41 Anwendungsbeispielen und 5 Nomogrammtafeln. IX, 282 Seiten. 1936. Gebunden RM 26.70

---

**Thermodynamik.** Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten. Eine Hinführung zu den thermodynamischen Problemen unserer Kraft- und Stoffwirtschaft. Von Prof. Dr. W. Schottky. In Gemeinschaft mit Priv.-Doz. Dr. H. Ulich und Priv.-Doz. Dr. C. Wagner. Mit 90 Abbildungen und 1 Tafel. XXV, 619 Seiten. 1929. RM 50.40; gebunden RM 52.92

---

**Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen.** Von Gilbert Newton Lewis und Merle Randall, Berkeley, Kalifornien. Übersetzt und mit Zusätzen und Anmerkungen versehen von Otto Redlich, Wien. Mit 64 Textabbildungen. XX, 598 Seiten. 1927. (Verlag von Julius Springer-Wien.) RM 45.—; gebunden RM 46.80

---

**Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante.** Anleitung, Tabellen und Nomogramme zur praktischen Durchführung von Berechnungen. Von Dr. Ing. Rudolf Doezekal VDI unter Mitarbeit von Ing. Heinrich Pitsch, Wien. Mit 32 Textabbildungen, 22 Tabellen und 3 Tafeln. IV, 69 Seiten. 1935. (Verlag von Julius Springer-Wien.) RM 6.60

---

**Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik.** Von Otto Sackur †. Zweite Auflage von Cl. v. Simson. Mit 58 Abbildungen. XVI, 347 Seiten. 1928. RM 16.20

---

**Der Wärme- und Stoffaustausch.** Dargestellt im Mollierschen Zustandsdiagramm für Zweistoffgemische. Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. Adolf Busemann, Dresden. Mit 51 Textabbildungen. VIII, 76 Seiten. 1933. RM 6.—

---

**Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe.** Eine Einführung für Ingenieure und Studierende. Von Dipl.-Ing. Franz Seufert, Obergeringenieur für Wärmewirtschaft. Vierte, verbesserte Auflage. Mit 27 Textabbildungen und 5 Zahlentafeln. IV, 86 Seiten. 1931. RM 2.70

---

**Wärmetechnische Tafeln.** Unterlagen für die Rechnungen des Wärmeingenieurs in Schaubildern und Zahlentafeln. Zusammengestellt und bearbeitet von Dipl.-Ing. F. Habert. Herausgegeben mit Unterstützung der Wärmestelle Düsseldorf des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Mit 36 Tafeln. V, 145 Blätter (einseitig bedruckt) und Seiten. 1935. In Mappe mit Schraubklammern RM 14.50 (Gemeinsam mit dem Verlag Stahl Eisen m. b. H., Düsseldorf.)

---