

Lösung reduziert Silbernitrat langsam. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure braun; diese Färbung schlägt rasch über Olivegrün nach Reinblau um¹⁾. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei 170—175° unter Schwarzfärbung.

194. O. Sackur: Die Zustandsgleichung der Gase bei tiefen Temperaturen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich nachzuweisen versucht, daß die sogen. »Quantenhypothese«²⁾ nicht nur auf Schwingungsvorgänge (Strahlung, spezifische Wärme fester Körper usw.), sondern auch auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle angewendet werden muß³⁾. Hierbei ergab sich zunächst, daß sich die sogen. chemische Konstante der einfachen Gase in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung aus dem Molekulargewicht und der universellen, aus Strahlungsmessungen bekannten Konstanten h berechnen ließ. Ferner konnte ich den Schluß ziehen, daß auch der Druck der idealen Gase bei tiefen Temperaturen nicht mehr dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz folgt, sondern stets größer ist als $\frac{RT}{V}$, und zwar sollte die Abweichung um so größer sein, je niedriger die Temperatur und je größer die Dichte des Gases ist. Nur bei unendlicher Verdünnung sollte das klassische Gasgesetz $PV = RT$ bei allen Temperaturen erfüllt sein.

Für Temperaturen und Dichten, bei denen die Abweichungen von dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz noch relativ klein sind, nimmt die früher von mir aufgestellte Zustandsgleichung die Form an:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{12} \frac{A}{M} \frac{P^{2/3}}{T^{5/3}} + \frac{1}{10} \left(\frac{A}{M} \right)^{2/3} \frac{P^{1/3}}{T^{2/3}} \right] \quad (1).$$

¹⁾ Vergl. hierzu das Verhalten der 3.4.5-Triamino-benzoesäure (Sal-kowski, A. 168, 12).

²⁾ Vergl. z. B. Planck, B. 45, 5 [1912].

³⁾ W. (4) 36, 958 [1911]; 40, 67 [1913]. Jahresber. der Schles. Gesellsch. f. Vaterl. Kultur, Febr. 1913.

In dieser Gleichung¹⁾ bedeutet M das Molekulargewicht des Gases und A eine für alle Gase universelle Konstante, welche von der Theorie zu $A = \frac{\pi}{4} \frac{h^2 N^{2/3}}{R^{2/3}}$ berechnet wird. (N ist die Anzahl der Molekeln im Mol.) Drückt man den Druck in Atmosphären und das Volumen in ccm pro Mol aus, so wird $A = 57$. Durch Einsetzen dieses Wertes erkennt man, daß nur bei den leichtesten Gasen Wasserstoff und Helium abwärts von der Temperatur der flüssigen Luft bei einem Drucke von 1 Atm. die Differenzen gegenüber dem Gasgesetz merklich größer als 1 pro Mille werden.

Nun weichen die realen Gase bei allen Temperaturen von dem Gesetz der idealen Gase ab, da nach van der Waals zwischen den einzelnen Molekeln anziehende und abstoßende Kräfte wirksam sind. Nach van der Waals gilt bei geringen Drucken die Gleichung:

$$PV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P \dots \dots (2).$$

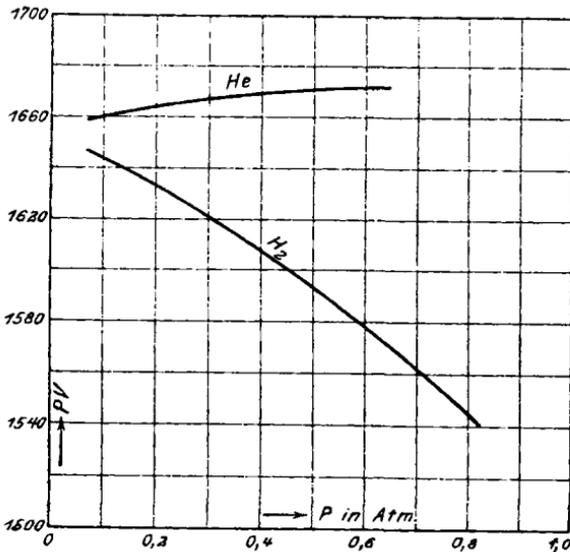
Die von mir behaupteten Abweichungen müssen sich nun der Theorie nach den van der Waalsschen superponieren, so daß man für das Verhalten der realen Gase bei tiefen Temperaturen durch Kombination von Gleichung 1 und 2 erhält:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \frac{1}{12} \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{2/3}}{T^{2/3}} + \frac{1}{10} \left(\frac{A}{M}\right)^{2/3} \cdot \frac{P^{1/3}}{T^{1/3}} \right] (3).$$

Der Sinn dieser Gleichung besteht im Folgenden: Zeichnet man in üblicher Weise die PV-Isothermen, d. h. trägt man die Drucke als Abszissen und die zugehörigen PV-Werte bei konstanter Temperatur als Ordinaten auf, so verlangt das Boylesche Gesetz eine Horizontale, die van der Waalssche Gleichung eine nach aufwärts oder abwärts gerichtete grade Linie, je nachdem $b > \frac{a}{RT}$ ist, die mittels der Quantentheorie abgeleitete Gleichung 3 dagegen eine gegen die Abszissenachse konkave Kurve, da der nach Gleichung 3 gebildete Differentialquotient $\frac{dPV}{dP}$ bei konstanter Temperatur mit wachsendem Druck abnimmt.

Diese Krümmung der PV-Kurve muß am stärksten sein bei kleinstem Molekulargewicht (H_2), bei niedriger Temperatur und bei kleinen Drucken.

¹⁾ Eine analoge Näherungsformel erhält man nach den gleichzeitig veröffentlichten Theorien von Tetrode (Phys. Zeitschr. 1913, 212) und Lenz-Sommerfeld (Bericht über den Wolfsokehl Kongreß, Göttingen 1913), wenigstens nach der durch Keesom vorgenommenen Abänderung (Phys. Zeitschr. 1913, 665).



Schon die in der Literatur bisher vorliegenden Messungen der Kompressibilität des Wasserstoffes (Witkowski machen diesen gekrümmten Verlauf der PV-Kurve wahrscheinlich¹⁾). Da sie jedoch

bei relativ hohen Drucken und nur bis zu Temperaturen von -212° herab angestellt sind, so mußten neue Versuche bei tieferen Temperaturen und kleineren Drucken angestellt werden. Zu diesem Zwecke arbeitete ich nach folgendem Verfahren (die Figur 1 gibt nur das Prinzip der Methode wieder): Die beiden großen Meßbüretten A und A' kommunizieren unten mittels Gummischläuchen mit je einem beweglichen Quecksilberreservoir und oben miteinander sowohl durch den Capillarhahn 1 sowie durch ein kleines, mit Öl gefülltes Manometer mit schrägem Schenkel, wie es bei der Gasanalyse

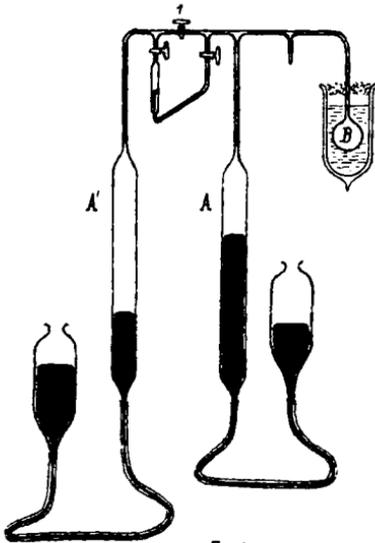


Fig. 1.

¹⁾ Landolt-Börnsteinsche Tabellen S. 63. Vgl. auch Kamerlingh Onnes und Braak, Comm. Leiden 100c.

nach Drehschmidt-Haber¹⁾ vielfach verwendet wird. An der Bürette *A* sitzt außerdem mittels eines Capillarrohres die Birne *B*, welche in ein Bad von tiefer Temperatur getaucht werden kann. Zu Beginn des Versuches wird die Birne *B* und ein Teil der Büretten *A* und *A'* bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur (Zimmertemperatur) mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Darauf wird Hahn 1 geschlossen, das Dewargefäß mit der Badflüssigkeit unter *B* geschoben und nun durch Verschiebung des Quecksilberniveaus das in *A'* enthaltene Gas so lange dilatiert, bis das Ölmanometer anzeigt, daß links und rechts gleicher Druck herrscht. Dies Verfahren wurde bei verschiedenen Stellungen des Quecksilbers in *A* mehrfach wiederholt, so daß mit ein und derselben Gasfüllung eine Reihe von PV-Werten aufgenommen werden konnten. Die Bestimmung dieser PV-Werte, die in der Birne *B* herrschen, ergibt sich durch einfache Anwendung der bekannten Gasgesetze auf das in den Röhren *A* und *A'* befindliche Gasvolumen. Die erhaltenen Werte dürften in dem Intervall von 0.07—1 Atm. auf $\pm 0.05\%$ genau sein. Die Stellung des Quecksilbers in den Röhren *A* und *A'* wurden mittels eines mit Fadennikrometer versehenen Fernrohres abgelesen.

Die Resultate der Messungen für Wasserstoff und Helium bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes (-253°) werden durch die nebenstehende Figur 2 wiedergegeben. Die Drucke sind in Atmosphären, die Volumina in ccm pro Mol angegeben. Die H_2 -Kurve zeigt sehr deutlich die von der Theorie vorausgesagte Krümmung; bei Helium ist sie weniger ausgeprägt, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, da He das doppelte Molekulargewicht besitzt. Daß bei noch kleineren Drucken auch bei He die Krümmung stärker wird, wird dadurch bewiesen, daß sich die beiden Kurven beim Druck Null schneiden müssen, da ja für $P = 0$ bei beiden Gasen $PV = RT$ wird²⁾.

Daß die beobachtete Krümmung tatsächlich der Gleichung 1 bzw. 3 entspricht, wird um so wahrscheinlicher, als sich bei entsprechenden Versuchen mit Stickstoff und Sauerstoff bei ihren Siedepunkten keine solchen Kurven, sondern völlig gerade Linien ergaben. Da die Siedepunkte als korrespondierende Temperaturen zu betrachten sind, so sollten von der Waalssche Abweichungen bei ihnen in gleicher Art auftreten.

¹⁾ F. Allner, Dissertation, Karlsruhe 1905.

²⁾ Kamerlingh Onnes und de Haas haben von der H_2 -Kurve nur 2 Punkte aufgenommen, deshalb ist ihnen die Krümmung entgangen. Communications Leiden, Nr. 127c [1912].

Die van der Waalssche Theorie und ebenso alle ihre späteren Verbesserungen versagen ferner gegenüber der Tatsache, daß die PV-Kurve des Heliums bei einer Temperatur von -253° ansteigt, und zwar in wesentlich stärkerem Maße als bei Zimmertemperatur, während nach einigen von Kamerlingh Onnes¹⁾ bestimmten Werten bei hohen Drucken in dem von mir untersuchten Gebiet eine Abnahme von PV mit wachsendem Druck zu vermuten war. Die absolute Zunahme von PV pro Atmosphäre ergibt sich aus meinen Versuchen in dem oben angegebenen Maßsystem bei einem mittleren Druck von 0.4 Atm. zu 21, während sie bei 0° nach Kamerlingh Onnes nur 11 beträgt, die prozentische Zunahme zu 1.3% gegenüber 0.05% bei 0° . Nach der van der Waalsschen Theorie dürfte diese Größe, die nach Gleichung 2 gleich $b - \frac{a}{RT}$ ist, mit sinkender Temperatur nur abnehmen, während ihre Zunahme durch die positiven Zusatzglieder der Gleichung 1 erklärt wird.

Auch bei den Temperaturen des siedenden Stickstoffs (-196°) und des siedenden Sauerstoffs (-183°) ist die konkave Krümmung der PV-Isotherme nachweisbar, allerdings nur dann, wenn man ein sehr großes Druckbereich betrachtet und meine Versuche bei Drucken unter 1 Atm. mit den bei hohen Drucken bestimmten Werten von Kamerlingh Onnes vergleicht. So ergibt sich z. B. für die prozentische Änderung von PV pro Atmosphäre die folgende Tabelle:

$H_2 - 196^{\circ}$	$< -0.05\%$	bei 0.5 Atm.	-0.10%	bei 23 Atm.
$H_2 - 183^{\circ}$	$+0.4$	» » 0.5 »	$+0.16$	» » 16 »

also eine deutliche Abnahme mit steigendem Druck, während nach der alten Theorie die tabellierte Größe vom Drucke unabhängig sein sollte.

Meine Versuche lassen sich also dahin zusammenfassen, daß bei den Gasen Wasserstoff und Helium bei tiefen Temperaturen die alte Zustandsgleichung der Gase versagt und in der Weise abgeändert werden muß, wie ich es aus der Quantenhypothese vorausgesagt habe. Bei dieser Voraussage habe ich mich, wie noch besonders hervorgehoben werden muß, auf die neuere Plancksche Theorie gestützt, die auf der Annahme einer endlichen kinetischen Energie am absoluten Nullpunkt der Temperatur basiert. Nimmt man dagegen mit der alten Theorie an, daß die kinetische Energie aller Körper am absoluten Nullpunkt verschwindet, so führt, wie auch Keesom (l. c.) gezeigt hat, die Anwendung der Quantentheorie auf die Translationsenergie der Gase zum krassen Widerspruch mit der Erfahrung.

¹⁾ Communications Leiden, Nr. 102c [1908].

Ich habe diese Versuche mit Unterstützung des Herrn Ministers als wissenschaftlicher Gast im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Berlin-Dahlem ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Hrn. Geheimrat Haber, bin ich für die Überlassung der Institutsmittel, sowie für manchen wertvollen Rat zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

195. Otto Ruff und Hans J. Braun:
Über Flußsäure und Fluorsulfonsäure. Ergänzung.

(Eingegangen am 26. März 1914.)

In unserer Arbeit über Flußsäure und Fluorsulfonsäure (diese Berichte 47, 646 [1914]) haben wir die von Wilhelm Traube festgestellte relative Beständigkeit der Fluorsulfonsäure in wäßriger Lösung benutzt, um diese Säure im Rückstand von unseren Flußsäure-Destillationen nachzuweisen, haben aber versäumt, dabei die genannte Arbeit zu erwähnen, was hiermit nachgeholt werden soll.

196. Emil Fischer und Hans v. Neyman: Nachtrag zur
»Notiz über ω -Chlormethyl- und -Äthoxymethyl-furfurol«¹⁾.

(Eingegangen am 14. April 1914.)

Als wir vor kurzem das bereits von E. Erdmann und seinem Schüler Schäfer 1909 dargestellte und durch ein Senioxamazon charakterisierte ω -Äthoxymethyl-furfurol ausführlicher beschrieben, war es uns leider entgangen, daß bereits 1911 die HHrn. W. F. Cooper und W. H. Nuttall (Soc. 99, 1198) die Substanz aus ω -Brommethyl-furfurol in derselben Weise, wie wir aus ω -Chlormethyl-furfurol bereitet und nicht allein durch ein Phenylhydrazon und ein Bromphenylhydrazon, sondern auch durch Oxydation zur entsprechenden ω -Äthoxy-brenzschleimsäure gekennzeichnet haben, worauf Hr. Nuttall uns privatim aufmerksam machte. Unsere Angaben über die Herstellung und Eigenschaften des Äthoxymethyl-furfurols und der Äthoxymethyl-brenzschleimsäure sind also im wesentlichen nur eine Bestätigung, in einigen Punkten aber auch eine Ergänzung, der Beobachtungen von Cooper und Nuttall.

¹⁾ B. 47, 973 [1914].