

Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung nebst ihren Stoffkonstanten von über 100 verschiedenen Stoffen.

Von
Joseph Himpan*.

(Eingelangt am 13. Januar 1955.)

Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung, welche für quantitative Berechnungen bequem zu handhaben ist, wird beschrieben. In einer Tabelle werden die Stoffkonstanten von zahlreichen Stoffen für diese Zustandsgleichung gebracht. Damit kann diese für alle in der Tabelle I enthaltenen Stoffe sofort hingeschrieben werden. Es wird noch gezeigt, daß die *van der Waalssche* Zustandsgleichung als Spezialfall in der neuen Zustandsgleichung enthalten ist.

Van der Waals hatte gezeigt, daß zum Erhalt einer thermischen Zustandsgleichung für reale Stoffe die sog. ideale thermische Zustandsgleichung $p V = R T$ durch additive Glieder von p und V (Kohäsionsdruck, Kovolumen) korrigiert werden muß. Damit erhielt er sofort eine Zustandsgleichung, die eine vorzügliche qualitative aber keine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert. *Clausius* stellte hernach fest, daß der *van der Waalssche* Kohäsionsdruck nicht nur verkehrt proportional V^2 , sondern gleichzeitig auch verkehrt proportional T zu setzen ist. Dies führte zur Aufstellung der *Berthelotschen* Zustandsgleichung. Weitere Versuche und auch theoretische Überlegungen zeigten jedoch, daß die verkehrt proportionale Abhängigkeit von $T V^2$ des Kohäsionsdruckes in einem weiten Bereich des Zustandsgebietes meistens nur annähernd erfüllt ist. Es ergab sich daher die Aufgabe, dessen Abhängigkeit von den Variablen T und V präziser zu erfassen. Dies kann in einfacher Weise mathematisch dadurch geschehen, indem der im Kohäsionsdruck aufscheinende Term $T V^2$ selbst wieder durch

* 29—31, rue Dante, Savigny sur Orge (Seine-et-Oise), France.

additive Konstante korrigiert wird. Auf diese Art erhielt Verfasser Zustandsgleichungen, die an Einfachheit kaum der *van der Waalsschen* oder *Berthelotschen* Zustandsgleichung nachstehen, aber im Gegensatz zu diesen eine viel weitergehende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung liefern. (Vgl. z. B. die in ¹ oder ² erhaltenen Ergebnisse.)

Zur Durchführung einer derartigen additiven Korrektur sind jedoch außer der in ¹ und ² benutzten mathematisch noch andere Kombinationen möglich. Inzwischen sind von uns alle hier möglichen Kombinationen durchgerechnet worden. Wir können daher endlich die mit unserem Verfahren erzielbare beste thermische Zustandsgleichung angeben. Diese lautet:

$$\left\{ p + \frac{p_c V_c^2 T_c f_a}{(V - V_c f_b)(T V - T_c V_c f_c)} \right\} \{ V - V_c f_a \} = R T. \quad (1)$$

Gl. (1) übertrifft an Leistungsfähigkeit noch die in ¹ angegebene thermische Zustandsgleichung. Im folgenden können wir uns bei Besprechung von Zustandsgleichung (1) kurz fassen, da deren Herleitung im Prinzip dieselbe ist, wie die bereits in ² gezeigte.

In Gl. (1) bedeuten: p, V, T die einfachen thermischen Zustandsgrößen; p_c, V_c, T_c die kritischen Daten; f_a, f_b, f_c, f_d abgeleitete dimensionslose Stoffkonstanten; R die universelle Gaskonstante.

Setzt man in Gl. (1) für $p/p_c = \pi, V/V_c = \Omega, T/T_c = \tau, R T_c/p_c V_c = s$ (kritischer Faktor), so erhält man die sog. „reduzierte“ Form dieser Zustandsgleichung, also ihre dimensionslose Schreibweise, zu:

$$\left\{ \pi + \frac{f_a}{(\Omega - f_b)(\tau \Omega - f_c)} \right\} \{ \Omega - f_d \} = s \tau. \quad (2)$$

Wie aus Gl. (1) ersichtlich, müssen zu deren Aufstellung die kritischen Daten der Stoffe bekannt sein. Außerdem enthält Gl. (1) noch als Unbekannte die vier individuellen Stoffkonstanten f_a, f_b, f_c, f_d , zu deren Berechnung wir vier voneinander unabhängige Gleichungen brauchen. Drei dieser Gleichungen findet man allein mit Hilfe des kritischen Punktes selbst, indem wir — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — verlangen, daß dort: 1. unsere Zustandsgleichung identisch erfüllt ist, die krit. Isotherme 2. eine horizontale Tangente und 3. einen Wendepunkt besitzt. Aus den so gewinnbaren voneinander unabhängigen drei Gleichungen², die wir nicht separat anschreiben, findet man wieder:

$$f_a = \frac{(f_d + s - 1)^3}{s}, \quad (3)$$

$$f_b = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4(1 - f_d)}{s}} \right], \quad (4)$$

$$f_c = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4(1 - f_d)}{s}} \right]. \quad (5)$$

¹ J. Himpan, Mh. Chem. 85, 936 (1954).

² J. Himpan, Mh. Chem. 84, 787 (1953).

Zur Aufstellung der vierten unabhängigen Gleichung brauchen wir noch einen zweiten Meßpunkt. Dieser soll in einem Zustandsgebiet liegen, wo — bei konstant gehaltener Temperatur — große Druckänderungen nur geringe Volumänderungen hervorrufen, weil unser erster Meßpunkt (krit. Punkt) in einem Zustandsgebiet liegt, wo gerade das Umgekehrte gilt. Durch diese zweckentsprechende Wahl der notwendigen zwei Meßpunkte für die Aufstellung unserer Zustandsgleichung soll erreicht werden, daß dieselbe in einem weiten Zustandsgebiet quantitativ gültig bleibt. In früheren Veröffentlichungen wählten wir als zweiten Meßpunkt einen auf der krit. Isotherme liegenden Punkt, der dem Hochdruckgebiet angehört. Diese Wahl des zweiten Meßpunktes hat aber den schwerwiegenden Nachteil, daß er nur von relativ wenigen Stoffen bekannt ist. Von unserem neuen Standpunkt aus kann man aber als zweiten Meßpunkt ohneweiters den gewöhnlichen Schmelzpunkt oder einen Meßpunkt in dessen Umgebung wählen. Derartige Meßpunkte sind von den meisten Stoffen in Taschenbüchern zu finden, was für die praktische Anwendung unserer Zustandsgleichung sehr angenehm ist.

Verlangen wir von unserer Zustandsgleichung, daß sie auch im zweiten Meßpunkt identisch erfüllt sei, so haben wir damit die fehlende vierte unabhängige Gleichung zur Berechnung von f_a, f_b, f_c, f_d gefunden. Bei numerischen Rechnungen wird man hierzu zweckmäßig Gl. (2) nehmen. Bezeichnen wir also zunächst die Meßdaten des zweiten Meßpunktes mit p_{II}, V_{II}, T_{II} , dessen „reduzierte“ Daten mit $p_{II}/p_c = \pi_{II}, V_{II}/V_c = \Omega_{II}, T_{II}/T_c = \tau_{II}$ und führen diese in Gl. (2) ein, so erhält man:

$$\left\{ \pi_{II} + \frac{f_a}{(\Omega_{II} - f_b)(\tau_{II} \Omega_{II} - f_c)} \right\} \{ \Omega_{II} - f_d \} - s \tau_{II} = 0. \quad (6)$$

Wir können jetzt in Gl. (6) für f_a, f_b, f_c die Gl. (3), (4), (5) einführen, wodurch Gl. (6) nur mehr f_d als Unbekannte enthält, da alle anderen darin noch vorkommenden Größen bereits als bekannt anzusehen sind.

Aus dieser Gleichung haben wir nun die reelle Wurzel zu finden, welche der Größeneigenschaft $f_d < \Omega_{II}$ genügt. Da es immer nur eine einzige derartige reelle Wurzel gibt, kann die eindeutige Berechnung von f_d mittels Gl. (6) unter Benützung eines beliebigen Näherungsverfahrens leicht durchgeführt werden. Mit Hilfe der Gl. (3), (4), (5) ermittelt man dann f_a, f_b, f_c .

Die nachfolgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung von uns inzwischen berechneten Stoffkonstanten von über einhundert verschiedenen Stoffen. Wir geben darin auch die Daten der als Basis für unsere Berechnungen verwendeten Meßpunkte (einschließlich ihrer Quellen) an, damit dieselben jederzeit kritisch gesichtet werden können.

Tabelle

Stoff	Formel	M	Meß-		
			P_c atm	V_c cm ³ /mol	T_c °K
n-Wasserstoff ^{3, 4}	H ₂	2,016	12,80	64,99	33,18
Deuteriumwasserstoff ^{5, 6}	HD	3,022	14,64	62,8	35,91
Helium ⁴	He	4,003	2,261	57,76	5,23
Deuterium ^{5, 6}	D ₂	4,029	16,28	60,3	38,28
Tritium ⁷	T ₂	6,034	20,8	53,7	43,7
Methan ⁴	CH ₄	16,042	45,8	99,33	191,1
Ammoniak ⁴	NH ₃	17,032	112,3	72,95	406,1
Wasser ^{4, 8}	H ₂ O	18,016	218,0	57,61	647,4
Neon ^{4, 9}	Ne	20,183	26,9	41,70	44,5
Acetylen ⁴	C ₂ H ₂	26,036	61,7	113,20	309,2
Cyanwasserstoff ^{4, 9}	HCN	27,026	53	138,59	456,7
Kohlenoxyd ^{10, 11}	CO	28,010	34,53	90,06	134,2
Stickstoff ^{3, 4}	N ₂	28,016	33,49	90,08	125,96
Äthylen ⁴	C ₂ H ₄	28,052	50,6	133,58	282,8
Luft ^{4, 12}		28,960	37,2	82,74	132,5
Stickoxyd ^{4, 8}	NO	30,008	64,6	57,7	180,3
Äthan ⁴	C ₂ H ₆	30,068	48,2	136,67	305,5
Sauerstoff ^{3, 4}	O ₂	32,000	49,713	74,44	154,27
Methylalkohol ⁴	CH ₃ OH	32,042	78,67	117,71	513,1
Phosphin ⁴	PH ₃	34,004	64,5	113,35	324,5
Chlorwasserstoff ⁴	HCl	34,465	81,6	86,01	324,6
Argon ⁴	A	39,944	47,996	75,25	150,72
Acetonitril ^{4, 9}	CH ₃ CN	41,052	47,7	171,05	547,9
Kohlendioxyd ^{3, 4}	CO ₂	44,010	72,9	94,00	304,2
Stickoxydul ⁴	N ₂ O	44,016	71,7	97,60	309,7
Äthylenoxyd ¹³	C ₂ H ₄ O	44,052	70,97	140,25	468,9
Propan ¹⁴	C ₃ H ₈	44,094	42,01	199,89	370,0
Äthylamin ^{4, 9}	C ₂ H ₇ N	45,084	56	181,77	456,8
Stickstoffdioxyd ^{4, 8}	NO ₂	46,008	99,96	80,76	431,38
Äthylalkohol ⁴	C ₂ H ₅ OH	46,068	63,11	167,22	516,3
Methyläther ⁴	(CH ₃) ₂ O	46,068	52,0	169,74	400,1
Ozon ^{4, 15}	O ₃	48,000	67	89,39	268,2
Methylmercaptan ⁴	CH ₃ SH	48,108	71,4	148,94	470,0
Methylchlorid ⁴	CH ₃ Cl	50,491	65,8	138,33	416,3
Fluoroxyd ¹⁶	F ₂ O	54,00	48,9	97,6	215,2
Propionitril ⁴	C ₂ H ₅ CN	55,078	41,3	228,54	564,4
Buten-(1) ^{4, 17}	C ₂ H ₅ · CH : CH ₂	56,104	39,7	241	419,6
Aceton ⁴	(CH ₃) ₂ CO	58,096	47,0	216,78	508,2
n-Butan ¹⁴	C ₄ H ₁₀	58,120	34,47	255,00	425,17
i-Butan ¹⁸	C ₄ H ₁₀	58,120	36,00	263,00	408,14
Trimethylamin ^{4, 19}	(CH ₃) ₃ N	59,112	40,24	253,00	433,31
Essigsäure ⁴	CH ₃ CO ₂ H	60,052	57,21	171,28	594,8
Ameisensäuremethyl- ester ⁴	HCO ₂ CH ₃	60,052	59,15	172,12	487,2
Methyläthyläther ⁴	CH ₃ OC ₂ H ₅	60,094	43,4	222,57	437,9

1.

daten			Aus den Meßdaten abgeleitete Größen				
P_{II} atm	V_{II} cm ³ /mol	T_{II} °K	s	f_a	f_b	f_c	f_d
0,1158	26,419	14,89	3,273	5,7316	0,3320	-0,9891	0,3841
0,1221	24,487	16,604	3,205	5,2815	0,2967	-0,8643	0,3626
0,00546	27,423	1,505	3,286	6,3552	0,4402	-1,1940	0,4678
0,1691	23,162	18,723	3,200	5,1957	0,2806	-0,8330	0,3523
0,248	21,90	21,65	3,210	5,4105	0,3221	-0,9119	0,3797
1	37,790	111,7	3,447	6,2673	0,2780	-1,0632	0,3331
0,0738	23,301	198,2	4,068	9,3247	0,2460	-1,6060	0,2920
1	18,013	273,16	4,230	10,3347	0,2523	-1,7750	0,2927
1	16,763	27,3	3,255	5,4566	0,2879	-0,8969	0,3541
1,20	42,13	191,7	3,633	7,1306	0,2718	-1,2306	0,3259
1	39,28	293,16	5,102	16,1079	0,2158	-2,5634	0,2457
0,1513	33,064	68,19	3,440	6,2040	0,2715	-1,0453	0,3338
1	34,673	77,34	3,426	6,1582	0,2754	-1,0386	0,3372
1	49,30	169,4	3,433	6,0791	0,2511	-1,0043	0,3202
1	33,64	79,0	3,533	6,9289	0,3265	-1,2301	0,3706
1	23,647	123,0	3,969	9,3708	0,3380	-1,6760	0,3690
1	55,07	184,54	3,805	8,4171	0,3359	-1,5116	0,3707
0,01378	25,106	62,8	3,421	5,9619	0,2366	-0,9688	0,3112
1	40,51	293,16	4,559	12,7796	0,2896	-2,1664	0,3177
1	45,58	185,7	3,642	7,5111	0,3313	-1,3444	0,3711
1	30,617	188,13	3,801	7,9796	0,2686	-1,3872	0,3176
1,3171	29,072	90,01	3,424	6,1852	0,2832	-1,0498	0,3427
1	52,43	293,16	5,510	20,0460	0,2685	-3,0665	0,2880
5,1148	37,328	216,6	3,639	7,2255	0,2838	-1,2574	0,3346
1	35,902	183,7	3,632	7,1232	0,2712	-1,2288	0,3256
1	49,664	280,16	3,866	8,3149	0,2660	-1,4456	0,3136
1	60,99	93,2	3,615	6,7942	0,2227	-1,1295	0,2918
1	65,43	288,2	3,682	7,2672	0,2512	-1,2422	0,3090
1	31,773	293,16	4,385	11,9646	0,3339	-2,0775	0,3586
1	58,46	293,7	4,026	9,2731	0,2751	-1,6173	0,3162
1	63,788	249,5	3,720	7,6428	0,2841	-1,3361	0,3321
1	28,07	90,2	3,674	7,1256	0,2316	-1,2010	0,2953
1	54,18	279,2	3,627	7,0580	0,2636	-1,2108	0,3202
1	50,64	249,2	3,753	7,7747	0,2770	-1,3556	0,3256
1	34,682	120,4	3,700	7,4257	0,2638	-1,2812	0,3175
1	70,61	292,2	4,907	15,0403	0,2607	-2,4553	0,2876
5,889	100,00	323,2	3,599	7,0121	0,2812	-1,2144	0,3342
1	73,45	293,16	4,093	9,5722	0,2613	-1,6577	0,3034
1	79,507	133,2	3,651	7,0002	0,2292	-1,1748	0,2946
2,7218	102,97	290,4	3,537	6,6084	0,2612	-1,1204	0,3222
1	89,29	268,2	3,492	6,1965	0,2172	-1,0038	0,2946
1	57,411	296,11	4,981	15,9565	0,2967	-2,5962	0,3185
1	61,655	293,16	3,927	8,7134	0,2760	-1,5224	0,3195
1	83,93	280,7	3,720	7,6285	0,2816	-1,3318	0,3302

Fortsetzung der Tabelle 1.

Stoff	Formel	M	Meß-		
			P_c atm	V_c cm ³ /mol	T_c ° K
Propylalkohol ⁴	C ₃ H ₇ OH	60,094	49,95	219,80	536,9
Nitromethan ^{4, 20}	CH ₃ NO ₂	61,042	62,3	173,40	588
Äthylmercaptan ⁴	C ₂ H ₅ SH	62,134	54,2	206,43	498,7
Methylsulfid ⁴	(CH ₃) ₂ S	62,134	54,6	203,05	503,1
Schwefeldioxyd ⁴	SO ₂	64,066	77,7	124,96	430,4
Schwefel ^{9, 21}	S ₂	64,132	116	159,14	1313,2
Äthylchlorid ⁴	C ₂ H ₅ Cl	64,517	51,6	194,92	460,4
Chlor ^{4, 22}	Cl ₂	70,914	76,1	123,76	417,2
n-Pentan ⁴	C ₅ H ₁₂	72,146	33,03	310,57	470,4
i-Pentan ^{4, 23}	C ₅ H ₁₂	72,146	32,9	307,9	460,9
Neopentan ^{24, 25}	(CH ₃) ₄ C	72,146	31,57	303	433,76
Diäthylamin ⁴	(C ₂ H ₅) ₂ NH	73,136	36,2	297,3	496,7
Ameisensäureäthyl- ester ^{4, 9}	C ₃ H ₆ O ₂	74,078	49,16	231,49	506,3
Essigsäuremethyl- ester ^{4, 9}	C ₃ H ₆ O ₂	74,078	47,54	227,93	506,1
Propionsäure ⁴	C ₃ H ₆ O ₂	74,078	53,0	235,17	612,7
Diäthyläther ^{4, 9}	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,120	35,5	279,70	467,0
Benzol ^{4, 26}	C ₆ H ₆	78,108	48,66	262,47	561,6
Schwefeltrioxyd ^{4, 8}	SO ₃	80,066	83,6	126,78	491,5
Toluol ⁹	C ₆ H ₅ CH ₃	80,124	41,6	274,40	593,8
Krypton ^{9, 27}	Kr	83,7	54,2	92,08	209,4
Cyclohexan ⁴	C ₆ H ₁₂	84,156	40,57	311,34	554,2
n-Hexan ⁴	C ₆ H ₁₄	86,172	29,61	367,63	508,0
Di-iso-propyl ⁹	[(CH ₃) ₂ CH] ₂	86,172	30,6	357,56	500,6
Essigsäureäthylester ^{4, 9}	C ₄ H ₈ O ₂	88,104	38,00	286,05	523,3
Propionsäuremethyl- ester ^{4, 9}	C ₄ H ₈ O ₂	88,104	39,52	282,02	530,6
Ameisensäurepropyl- ester ⁴	C ₄ H ₈ O ₂	88,104	40,06	284,85	538,01
Äthylpropyläther ⁴	C ₅ H ₁₂ O	88,146	32,1	341,65	500,6
Äthylsulfid ⁴	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,186	39,1	323,25	557,0
Fluorbenzol ⁴	C ₆ H ₅ F	96,100	44,61	271,39	559,7
Phosgen ⁴	COCl ₂	98,924	56	190,24	455,2
n-Heptan ⁴	C ₇ H ₁₆	100,198	26,84	428,01	540,01
Triptan ¹⁴	C ₇ H ₁₆	100,198	29,75	394	531,5
Triäthylamin ⁴	(C ₂ H ₅) ₃ N	101,188	30	403,14	535,2
Ameisensäure-i-butyl- ester ^{4, 9}	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	38,29	354,62	551,4
n-Buttersäuremethyl- ester ^{4, 9}	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	34,28	340,43	554,5
i-Buttersäuremethyl- ester ^{4, 9}	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	33,87	339,30	540,71
Essigsäurepropyl- ester ^{4, 9}	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	33,19	345,03	549,4
Propionsäureäthyl- ester ^{4, 9}	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	34,64	357,10	545,6

daten			Aus den Meßdaten abgeleitete Größen				
P_{II} atm	V_{II} cm ³ /mOl	T_{II} °K	s	f_a	f_b	c	f_d
1	74,74	293,16	4,013	9,1272	0,2644	—1,5854	0,3080
1	53,593	293,16	4,466	11,8155	0,2489	—1,9997	0,2848
1	74,06	293,16	3,657	7,1848	0,2594	—1,2322	0,3159
1	74,77	309,0	3,724	7,6077	0,2743	—1,3227	0,3245
0,11411	41,15	223,2	3,637	6,9005	0,2228	—1,1506	0,2908
1	35,471	388,2	5,837	22,0850	0,1906	—3,2422	0,2146
1	71,211	285,4	3,756	7,7541	0,2707	—1,3473	0,3207
1	45,429	238,6	3,635	7,1599	0,2754	—1,2388	0,3285
1	115,25	293,16	3,763	7,8450	0,2800	—1,3706	0,3276
1	116,36	293,16	3,735	7,7295	0,2855	—1,3532	0,3327
1	117,69	273,16	3,721	7,7593	0,3032	—1,3710	0,3468
1	102,72	292,2	3,787	7,7885	0,2482	—1,3378	0,3027
1	81,76	293,16	3,651	7,1127	0,2514	—1,2125	0,3103
1	79,31	293,16	3,833	8,0878	0,2579	—1,3993	0,3084
1	74,675	293,1	4,034	9,1035	0,2420	—1,5660	0,2899
1	106,46	307,8	3,859	8,4412	0,2928	—1,4865	0,3347
1	88,860	293,16	3,755	7,6260	0,2488	—1,3082	0,3044
1	44,309	317,8	3,805	7,8332	0,2393	—1,3398	0,2955
1	92,415	293,16	4,269	10,7732	0,2790	—1,8618	0,3138
0,7357	34,13	115,95	3,443	6,2033	0,2684	—1,0428	0,3315
1	108,03	293,16	3,600	6,8443	0,2476	—1,1576	0,3099
1	130,76	293,16	3,829	8,1412	0,2705	—1,4177	0,3182
1	130,37	293,16	3,754	7,7832	0,2776	—1,3576	0,3260
1	97,78	292,4	3,950	8,7453	0,2606	—1,5174	0,3068
1	96,08	292,1	3,907	8,4881	0,2576	—1,4704	0,3058
1	97,78	293,16	3,869	8,2959	0,2602	—1,4382	0,3090
1	119,28	293,16	3,746	7,5965	0,2519	—1,3049	0,3070
1	117,89	363,5	3,616	6,9072	0,2448	—1,1678	0,3071
1	93,85	293,16	3,793	7,9007	0,2623	—1,3683	0,3131
1	70,209	281,11	3,506	6,4243	0,2533	—1,0774	0,3181
1	146,49	293,16	3,857	8,2176	0,2580	—1,4226	0,3077
1	145,191	293,16	3,717	7,6535	0,2887	—1,3413	0,3357
1	138,99	293,16	3,631	6,9701	0,2427	—1,1787	0,3050
1	115,40	293,16	3,332	5,3195	0,1664	—0,7737	0,2753
1	113,73	293,16	3,899	8,4026	0,2507	—1,4505	0,3008
1	114,62	293,16	3,861	8,2006	0,2515	—1,4151	0,3026
1	115,27	293,16	3,937	8,6239	0,2527	—1,4908	0,3011
1	114,62	293,16	3,619	6,7113	0,2010	—1,0970	0,2770

Fortsetzung der Tabelle 1.

Stoff	Formel	M	Meß-		
			P_c atm	V_c cm ³ /mol	T_c °K
Äthylbromid ^{4, 9}	C ₂ H ₅ Br	108,976	61,5	214,94	504,0
Chlorbenzol ⁴	C ₆ H ₅ Cl	112,557	44,61	308,04	632,4
n-Oktan ⁴	C ₈ H ₁₈	114,224	24,61	490,86	569,4
i-Oktan ²⁸	C ₈ H ₁₈	114,224	25,308	470,06	543,84
Diisobutyl ⁴	C ₈ H ₁₈	114,224	24,5	481,96	550,2
Ameisensäureämyl- ester ^{4, 9}	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	34,12	411,90	575,8
n-Buttersäureäthyl- ester ^{4, 9}	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	30,24	420,86	566,0
i-Buttersäureäthyl- ester ^{4, 9}	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	30,13	420,86	553,6
Essigsäure-i-butylester ⁹	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	31,4	413,37	561,5
Valeriansäuremethyl- ester ⁴	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	32	416,33	567,2
Trifluorchloräthylen ²⁹	C ₂ F ₃ Cl	116,477	40,1	211,78	378,0
Chloroform ^{4, 9}	CHCl ₃	119,389	54,9	240,71	533,2
Difluordichlormethan ^{4, 9}	CF ₂ Cl ₂	120,924	39,6	217,87	384,7
Xenon ⁴	Xe	131,300	58,22	113,78	289,8
n-Dekan ⁹	C ₁₀ H ₂₂	142,276	20,5	618,70	619,2
Tetrachlorkohlenstoff ⁴	CCl ₄	153,838	45,00	275,89	556,31
Brombenzol ⁴	C ₆ H ₅ Br	157,016	44,61	323,14	670,2
Jodbenzol ⁴	C ₆ H ₅ I	204,020	44,61	350,91	721,2
Zinnchlorid ⁴	SnCl ₄	260,528	36,95	351,12	591,9
n-Fluorheptan ^{30, 31}	C ₇ F ₁₆	388,070	16,0	664,50	474,9

³ R. Loisy, J. chim. phys. Nr. 1/2, 10 (1950).⁴ N. A. Lange, Handbook of Chemistry. 1952.⁵ R. D. Arnold und H. J. Hoge, J. Chem. Physics 18, 1295 (1950).⁶ H. W. Woolley, R. B. Scott und F. G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Stand. 41, 379 (1948).⁷ E. F. Hamel, J. Chem. Physics 18, 228 (1950).⁸ D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. 39, 517, 546 (1947).⁹ J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 1949.¹⁰ S. Gratch, Trans. ASME 70, 634 (1948).¹¹ Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., S. 279. 1935.¹² Internat. Critical Tables, Vol. I, S. 103. 1926.¹³ C. J. Walters und J. M. Smith, Chem. Eng. Progr. 48, 337 (1953).¹⁴ Natl. Bureau of Standards, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, June 30, 1949.¹⁵ P. Pascal, Traité de Chimie Minérale, S. 361. 1931.¹⁶ R. Anderson, J. G. Schnitzlein, R. C. Toole und T. D. O'Brien, J. Physic. Chem. 56, 473 (1952).¹⁷ J. A. Beattie und S. Marple Jr., J. Amer. Chem. Soc. 72, 1698 (1950).

daten			Aus den Meßdaten abgeleitete Größen				
P_{II} atm	V_{II} cm ³ /mol	T_{II} °K	s	t_a	t_b	t_c	t_d
1	74,641	293,16	3,129	4,5003	0,1487	—0,5635	0,2858
1	101,677	293,16	3,776	7,7258	0,2472	—1,3256	0,3024
1	162,48	293,16	3,868	8,2091	0,2465	—1,4131	0,2986
1	166,46	300,16	3,751	7,7100	0,2676	—1,3370	0,3185
1	163,18	285,16	3,823	8,0149	0,2545	—1,3837	0,3062
1	133,36	293,16	3,362	5,4772	0,1769	—0,8175	0,2787
1	132,0	291,2	3,649	6,8349	0,1970	—1,1186	0,2727
1	133,36	293,16	3,582	6,4939	0,1911	—1,0457	0,2726
1	133,51	292,0	3,550	6,3886	0,2007	—1,0313	0,2806
1	129,78	288,2	3,494	6,0252	0,1735	—0,9347	0,2672
6,7737	90,969	298,2	3,652	7,4065	0,3043	—1,3061	0,3498
1	80,127	292,2	3,311	5,2577	0,1732	—0,7649	0,2807
1	81,375	243,2	3,659	7,2645	0,2724	—1,2568	0,3254
6	47,027	203,2	3,590	7,1438	0,3138	—1,2628	0,3590
1	194,9	288,1	4,006	8,9268	0,2393	—1,5339	0,2886
1	95,909	288,2	3,677	7,2771	0,2578	—1,2488	0,3140
1	105,027	293,16	3,815	7,9228	0,2459	—1,3609	0,3000
1	111,18	291,0	3,780	7,6816	0,2354	—1,3090	0,2936
1	131,71	387,3	3,744	7,7207	0,2758	—1,3448	0,3250
1	224,08	293,16	3,665	6,9819	0,2116	—1,1584	0,2818

¹⁸ B. H. Sage und W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. **30**, 673 (1938).¹⁹ H. O. Day und W. A. Felsing, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1698 (1950).²⁰ D. N. Griffin, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1426 (1949).²¹ J. R. West, Ind. Eng. Chem. **42**, 713 (1950).²² L. Ziegler, Chem. Ing. Techn. **22**, 229 (1950).²³ J. Res. Nat. Bur. Stand., Oct. 31, 1948; June 30, 1949.²⁴ J. A. Beattie, D. R. Doreslin und S. W. Levine, J. Chem. Physics **19**, 948 (1951).²⁵ F. C. Whitmore und G. H. Fleming, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3803 (1933).²⁶ R. R. Dreisbach und R. S. Spencer, Ind. Eng. Chem. **41**, 1365 (1949).²⁷ K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 1 (1940).²⁸ W. B. Kay und F. M. Warzel, Ind. Eng. Chem. **43**, 1150 (1951).²⁹ G. D. Oliver, J. W. Grisard und C. W. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5719 (1951).³⁰ G. D. Oliver und J. W. Grisard, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1688 (1951).³¹ G. D. Oliver, S. Blumkin und C. W. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5722 (1951).

Wir haben schon früher einmal³² darauf hingewiesen, daß uns die *van der Waalssche* Zustandsgleichung, welche auf einem vorzüglichen physikalischen Ansatz aufgebaut ist, einen fundamentalen mathematischen Mangel zu enthalten scheint. Als eine der Folgen der mangelhaften mathematischen Ausnützung des physikalischen Ansatzes durch *van der Waals* sehen wir den Umstand an, daß sich durch sie für alle Stoffe ein gleich großer kritischer Faktor ($s = 8/3$) ergibt, während der aus den experimentell gefundenen Größen gebildete Faktor s in Wirklichkeit von Stoff zu Stoff variiert (siehe auch obige Tabelle).

Es dürfte interessant sein, auch die *van der Waalschen* Werte von Kovolumen und kritischem Faktor in unsere Zustandsgleichung einzuführen. Wir setzen also voraus, wir hätten einen Stoff mit derartigen Meßwerten des Schmelzpunktes und kritischen Punktes gefunden, daß sich daraus sowohl $s = 8/3$ als auch — mittels unserer Berechnungsmethode — $f_a = 1/3$ berechnet. Setzt man diese Werte in die Gl. (3), (4), (5) ein, so findet man: $f_a = 3$, $f_b = f_c = 0$. Einsetzung aller dieser Werte in Gl. (1) ergibt:

$$\left\{ p + \frac{T_c}{T} \frac{3 p_c V_c^2}{V^2} \right\} \left\{ V - \frac{V_c}{3} \right\} = R T. \quad (7)$$

Gl. (7) ist — wenn wir von der Temperaturkorrektur des Kohäsionsdruckes absehen — nichts anderes als die *van der Waalssche* Gleichung. Diese ist demnach als Spezialfall in unserer Zustandsgleichung enthalten. Man kann daher sagen: Gäbe es einen Stoff, aus dessen Meßdaten wir gleichzeitig $s = 8/3$ und $f_a = 1/3$ finden, dann könnte die *van der Waalssche* Gleichung diesen Stoff und nur diesen Stoff quantitativ richtig (streng genommen allein auf der kritischen Isotherme) beschreiben. Gibt es einen solchen Stoff? In unserer vorhergehenden, bereits recht umfangreichen Stofftabelle ist kein einziger Stoff enthalten, der diese Bedingungen erfüllt. Wir dürfen uns daher nicht wundern, daß man mit der *van der Waalsschen* Gleichung bisher immer nur eine qualitative und niemals eine zufriedenstellende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung hat finden können.

Mittels der hier veröffentlichten Zustandsgleichung (1) lassen sich auch in einfacher Weise die Druck- bzw. Volumabhängigkeit thermodynamischer Größen, wie Enthalpie, Entropie, spez. Wärmen usw., in zufriedenstellender Weise quantitativ berechnen. Die entsprechenden Formeln für diese Größen, mit praktischen Beispielen (auch einschließlich von Beispielen über die Leistungsfähigkeit der Zustandsgleichung (1) selbst), sollen später veröffentlicht werden.

³² J. Himpan, Z. Physik 131, 17 (1951).