

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0351

LOG Titel: 10. Die Zustandsgleichung. Von H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM in Leiden. (Abgeschlossen Dezember 1911.)

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

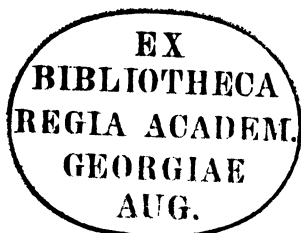
Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de



V 10. DIE ZUSTANDSGLEICHUNG.

VON

H. KAMERLINGH ONNES UND **W. H. KEESOM**

IN LEIDEN.

Inhaltsübersicht.

Litteratur.
Bezeichnungen.
Einheiten.

I. Allgemeines über thermodynamische Zustandsgleichungen und Diagramme.

a) Thermodynamische Zustandsgleichungen.

1. Bestimmung der thermodynamischen Grössen einer Phase durch ihre Komponenten und ihren Zustand. Bemerkungen über ihre Bestandteile und ihre Molekülarten.
2. Näheres über die Art des Gleichgewichts.
3. Thermische Zustandsgleichung, kalorische Grundgleichung und fundamentale Zustandsgleichungen.
4. Experimentelle und empirische Zustandsgleichungen.
5. Molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung.
6. Andere als molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung.

b) Thermodynamische Diagramme.

7. Ebene Diagramme für einkomponentige Stoffe.
8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe.
9. Thermodynamische Diagramme auch für mehrkomponentige Stoffe.
10. *Gibbs'sche* Tangentialflächen.
11. Falten.
12. Faltenpunkte.
13. Falten-theoretische Betrachtungen.
14. *Gibbs'sche* Tangentialkurven und Doppelpunktskurven.

Encyklop. d. math. Wissensch. V 1.

40

Dieser Artikel ist nicht in der Druckerei von B. G. Teubner sondern zur grösseren Bequemlichkeit der Autoren in der Leidener Offsetdruckerei von Ed. Ydo gesetzt und gedruckt. Der Leser wolle hiermit einige unvermeidliche Abweichungen in Schrift und Figuren von dem in der Encyklopädie sonst Herkömmlichen entschuldigen.

II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand.

a) Die Hauptzustandsgleichung von van der Waals, Historisches und Allgemeines.

15. Untersuchungen über die Eigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten vor *Andrews* und *van der Waals*.
16. *Andrews'* p, V -Diagramm der Isothermen von CO_2 , kritischer Punkt Liquid-Gas.
17. Die Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes. Ableitung der heterogenen Gleichgewichte aus den homogenen.
18. Die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*.
19. Ableitung bekannter und Vorhersagung unbekannter Eigenschaften der Stoffe aus der *van der Waals'*sehen Hauptzustandsgleichung.
20. Die Verflüssigung früher permanent genannter Gase.
21. Die Bedeutung der tiefen Temperaturen für die Zustandsgleichung.
22. Die p, V, T -Fläche für die qualitative Diskussion der Eigenschaften des Fluidgebietes. Nahezu invariante Funktionen.
23. Kontinuität oder Identität der fluiden Zustände?
24. Behauptete Unbestimmtheit gewisser fluiden Zustände bei gegebenem p und T .
25. Die *van der Waals'*sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische.

b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.

26. Die reduzierte thermische Zustandsgleichung.
27. Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit.
28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der p, V, T -Flächen.
29. Weitere Folgerungen aus der mechanischen Ähnlichkeit.
30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewegendes Molekülsysteme.
31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe.
32. Weitere Ausarbeitung des auf Grund des Korrespondenzgesetzes gewonnenen Bildes der molekularen Wirkungen.

c) Vergleichung des Korrespondenzgesetzes mit der Erfahrung.

33. Prüfung des Korrespondenzgesetzes durch affin transformierte, durch logarithmische und durch teilweise invariante Diagramme. Verwendung derselben zur Bestimmung der kritischen Grössen. Die Korrespondenz binärer Gemische.
34. Gruppen korrespondirender Stoffe.
35. Normale und assoziierte Stoffe.

36. Empirische reduzierte Zustandsgleichung für normale Stoffe.
37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation.
38. Abweichungen von der Korrespondenz bei nicht assoziierten Stoffen; die Deviationsfunktionen.
- 4) Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse bei Versuchen zur Darstellung der in der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung eingeführten Grössen als Funktionen des Zustandes.
39. Extreme Zustandsgebiete.
40. Darstellung von b_w als Volumfunktion durch Berechnungen über die Stossfunktion harter Kugeln. 1° Modifikation von b_w .
41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient.
42. Das p, T -Diagramm der Isopyknen. Abweichung der p, V, T -Fläche von einer Regelfläche.
43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Moleküls nach *van der Waals*. 2° Modifikation von b_w .
44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur.
45. Experimentelles über die Volumänderung der inneren Energie.
46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik.
47. Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte. 3° Modifikation von b_w .
48. Berücksichtigung des Aufbaus des Kohäsionsdruckes aus *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften bei Konglomeratenbildung. Modifikation von a_w .
49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stossfunktion. Modifikation von R_w .
50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas.
51. Andere Formen der Zustandsgleichung.
52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung.

III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung.
54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf γ_V und κ im *Avogadro'schen* Zustand mit Hülfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von γ_V und γ_p mit Hülfe des S, T - und des $S, \log T$ -Diagramms. γ_V für Gemische im *Avogadro'schen* Zustand.

b) Experimentelles.

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle.
56. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für leichter zerlegbare Moleküle.

c) Molekulartheoretisches.

57. Die Bedeutung der Molekularwärme bei konstantem Volumen im *Avogadro'schen* Zustande für die Kenntnis der Struktur der Moleküle.

IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Die Fundamentalflächen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen, Ableitung der thermischen und der kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben.
59. Beziehung der Fundamentalflächen, sowie der aus denselben abgeleiteten ebenen Diagramme, unter einander.
60. Die Liquid-Gas-Falte in der Energiefläche.
61. Das *Maxwell'sche* Kriterium für die gesättigte Koexistenz zweier Phasen.
62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums.
63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche.
64. Die Konnodale auf der Energiefläche.
65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen.

b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche* ψ -Fläche für binäre Gemische.
67. *Van der Waals'* Methode zur Ableitung der heterogenen Gleichgewichte zweikomponentiger Stoffe. Die Querfalte in der ψ -Fläche. Einfluss einer kleinen Quantität Beimischung zu einem einkomponentigen Stoffe auf die Koexistenzbedingungen.
68. Die Längsfalte u.s.w. der ψ -Fläche für den fluiden Zustand.!
69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe.

V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe Zustand.
71. Der kristallinische Zustand.

72. Mehrere Kristallzustände.

73. Die Ergänzung der experimentellen Fundamentalfläche durch Extrapolation. Die Frage der Kontinuität des kristallinen und des fluiden, bzw. glasigen Aggregatzustandes.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für den festen Zustand.

75. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für Gemische.

VI. Kontrolirung der thermischen Zustandsgleichung und des Gesetzes korrespondirender Zustände für das Fluidgebiet bei speziellen Zuständen und Prozessen.

A. Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung des Gaszustandes in der Nähe der Normaldichte.

76. Die thermische Zustandsgleichung des Gaszustandes in der Nähe der Normaldichte.

a) Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen.

77. Korrektur der Normaldichte auf die theoretische Normaldichte.

78. Ausdruck für die theoretische Normaldichte auf Grund von Dichtigkeits- und Kompressibilitätsbestimmungen.

79. Anwendung des Korrespondenzgesetzes.

80. Vergleichung der physikalischen mit den chemischen Bestimmungen.

b) Reduktion des Gasthermometers auf die Kelvinskala.

81. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient.

82. Die absolute Temperatur und der absolute Nullpunkt.

B. Ausführungen zur Liquid-Gas-Konnodale und ihrer unmittelbaren Umgebung.

83. Die Dampfspannungsformeln.

84. Korrespondenz der Dampfspannungsformeln. Siedepunktregeln.

85. *Cailletet* und *Mathias'* Gesetz der geraden Mittellinie.

86. Grenzlinie, Dichte des gesättigten Dampfes, Dichte, isobare Ausdehnung und isothermische Kompressibilität der Flüssigkeit.

87. Die Verdampfungswärme.

88. Die spezifischen Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes.

C. Die adiabatischen Prozesse.

89. Der isentropische Prozess. Die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung.

90. Der *Joule-Kelvin*-Prozess.

Litteratur.

Lehrbücher, Monographien und öfters zitierte Abhandlungen.

(Ausser den hier genannten sind im Text noch verschiedene Abhandlungen der hier angeführten Autoren zitiert.)

- E. H. Amagat*. [a]. Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. Ann. chim. phys. (6) 29 (1893) p. 68—136, 505—576.
- Th. Andrews*. [a]. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. London Phil. Trans. 159 (1869) p. 575—590. — [b]. On the Gaseous State of Matter. London Phil. Trans. 166 (1876) p. 421—456. — Deutsche Übersetzung von [a] und [b] von *A. von Oettingen* und *K. Tsuruta* in *Ostwald's Klassiker* Nr. 132.
- D. Berthelot*. [a]. Quelques remarques sur l'équation caractéristique des fluides. *Lorentz* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 5 (1902) p. 417—446. — [b]. Sur les thermomètres à gaz et sur la réduction de leurs indications à l'échelle absolue des températures. Trav. et Mém. du Bur. Internat. 13 (1907).
- L. Boltzmann*. [a]. Vorlesungen über Gastheorie. I. Leipzig 1896. — [b]. Id. II. Leipzig 1898.
- A. Einstein*. Die *Planck'sche* Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907) p. 180, 800.
- J. W. Gibbs*. [a]. Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids. Connecticut Trans. 2 (1873) p. 309—342. — [b]. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by means of Surfaces. Connecticut Trans. 2 (1873) p. 382—404. — [c]. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Connecticut Trans. 3 (1875/77) p. 108—248 u. 343—524. — Wieder abgedruckt in *The Scientific Papers*. I. London 1906. — [d]. Diagrammes et Surfaces thermodynamiques. Scientia Nr. 22. Paris 1903. Französ. Übersetzung von [a] und [b] durch *G. Roy*, mit Einleitung von *B. Brunhes*. — Deutsche Übersetzung von [a], [b] und [c] von *W. Ostwald*, Leipzig 1902, unter dem Titel: *Thermodynamische Studien*. — [e]. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Newyork/London 1902.
- W. H. Keesom*. [a]. Isothermen von Gemischen von Sauerstoff und Kohlensäure. Amsterdam Akad. Versl. Sept., Okt., Nov. 1903, Leiden Comm. Nr. 88 (1903), Diss. Amsterdam (Leiden) 1904, Arch. Néerl. (2) 12 p. 1—109. In den beiden letzten Veröffentlichungen wurden auch Leiden Comm. Nr. 75 (1901) und 79 (1902) teilweise aufgenommen. Wir zitieren mit [a] Leiden Comm. Nr. 88.
- D. J. Korteweg*. [a]. Über Faltenpunkte. Wien Sitz.-Ber. [2a] 98 (1889) p. 1154—1191; Arch. Néerl. 24 (1891) p. 57—98. Wir zitieren nach Arch. Néerl. — [b]. La théorie générale des plis et la surface ψ de *van der Waals* dans le cas de symétrie. Arch. Néerl. 24 (1891) p. 295—368.
- J. P. Kuenen*. [a]. Mesures concernant la surface de *van der Waals* pour les mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle. Leiden Comm. Nr. 4 (1892), Diss. Leiden (1892), Arch. Néerl. 26 (1892) p. 354—422, ZS. physik. Chem. 11 (1893) p. 38—48. Wir zitieren mit [a] Arch. Néerl. — [b] Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation (*Bredig's* Handbuch der angewandten physikalischen Chemie Bd. 4). Leipzig 1906. — [c]. Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907.

- J. J. van Laar.* [a]. Évaluation de la deuxième correction sur la grandeur b de l'équation de *M. van der Waals*. Arch. Teyler (2) 6 (1899), p. 237—284. — [b]. Sur l'influence des corrections à la grandeur b dans l'équation d'état de *M. van der Waals*, sur les dates critiques d'un corps simple. Arch. Teyler (2) 7 (1901) p. 185—218. — [c]. Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement. Arch. Néerl. (2) 10 (1905) p. 373—413, (2) 11 (1906) p. 224—238, (2) 12 (1907) p. 389—399. Übersetzt aus Amsterdam Akad. Versl. Dazu verschiedene Abhandlungen in Arch. Teyler. — [d]. Théorie générale de l'association de molécules semblables, et de la combinaison de molécules différentes. Arch. Teyler (2) 11 (1908), p. 235—331. — [e]. Sur l'état solide. Arch. Néerl. (2) 15 (1910), p. 1—56. Übersetzt aus Amsterdam Akad. Versl.
- A. Leduc.* [a]. Recherches sur les gaz, Paris 1898. Abgedruckt aus Ann. chim. phys. (7) 15 (1898) p. 5—114. — [b]. Nouvelles recherches sur les gaz. Paris 1899. Abgedruckt aus Ann. chim. phys. (7) 17 (1899) p. 173—196, 484—510.
- Leiden Comm.* siehe *Kamerlingh Onnes* [e].
- E. Mathias.* [a]. Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés. Diss. Paris 1890. Ann. chim. phys. (6) 21 (1890), p. 69—144. — [b]. Remarques sur le théorème des états correspondants. Toulouse Ann. Fac. des Sc. 5 (1891) p. 1—24. — [c]. Sur la densité critique et le théorème des états correspondants. Toulouse Ann. Fac. des Sc. 6 (1892) p. 1—34. J. de phys. (3) 2 (1893) p. 5—22. — [d]. Sur l'étude calorimétrique complète des liquides saturés. Toulouse Ann. Fac. des Sc. 10 [2] E. (1896) p. 1—52. J. de phys. (3) 5 (1896) p. 381—394. — [e]. La constante a des diamètres rectilignes et les lois des états correspondants. Liège Mém. Soc. Roy. des Sc. 2 (1899). J. de phys. (3) 8 (1899) p. 407—413. — [f]. Id. 2e Mémoire. J. de phys. (4) 4 (1905) p. 77—91. — [g]. Le Point Critique des Corps Purs. Paris 1904.
- J. C. Maxwell.* [a]. Theory of Heat. New-Edition. London 1894.
- W. Nernst.* [a]. Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Göttinger Nachrichten 1906. p. 1—40. — [b]. Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry, New-York 1907. — [c]. Theoretische Chemie. 6te Aufl. Stuttgart 1909.
- H. Kamerlingh Onnes.* [a]. Algemeene theorie der vloeistoffen. Amsterdam Akad. Verh. 21 (1881). Eerste stuk. — [b]. Id. Vervolg van het eerste stuk. — [c]. id. Tweede stuk. — [d]. Théorie générale de l'état fluide. Arch. Néerl. 30 (1897) p. 101—136. — [e]. Communications f. th. phys. Lab. Leiden. Diese Mitteilungen finden sich fast alle zuerst in Amsterdam Akad. Versl. Wir zitiren Nr. der Comm. und Jahreszahl.
- W. Ostwald.* [a]. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I. 2te Aufl. Leipzig 1891. — [b]. id. II. 1. 2te Aufl. Leipzig 1893. — [c]. id. II. 2. Leipzig 1896—1902.
- M. Planck.* [a]. Vorlesungen über Thermodynamik. 3te Aufl. Leipzig 1911. — [b]. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906. — [c]. Acht Vorlesungen über theoretische Physik. Leipzig 1910.
- M. Reinganum.* [a]. Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Diss. Göttingen 1899. — [b]. Über die molekulare Anziehung in schwach comprimierten Gasen. Vol. jub. *Lorentz*, Arch. Néerl. (2) 5 (1900) p. 574—582. — [c]. Zur Theorie der Zustandsgleichung schwach comprimierter Gase. Ann. d. Phys. (4) 6 (1901) p. 533—548. — [d]. Über die Theorie der Zustandsgleichung und der inneren Reibung der Gase. Physik. ZS. 2 (1901) p. 241—245. — [e]. Über Molekularkräfte und elektrische Ladungen der Moleküle. Ann. d. Phys. (4) 10 (1903)

- p. 334—353. — [f]. Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur. *Ann. d. Phys.* (4) 18 (1905) p. 1008—1019.
- H. W. Bakhuis Roozeboom*. [a]. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. I. Braunschweig 1901. — [b]. id. II. 1904. — [c]. Id. III. 1, bearbeitet von *F. A. H. Schreinemakers*, 1911.
- G. Tammann*. [a]. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.
- James Thomson*. [a]. Considerations on the Abrupt Change at Boiling or Condensation in reference to the Continuity of the Fluid State of Matter. London Proc. Roy. Soc. 20 (1871) p. 1—8.
- J. D. van der Waals*. [a]. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. I. Diss. Leiden 1873. Deutsche Übersetzung, 2te Aufl., Leipzig 1899. — [b]. id. II. Übers. aus Amsterdam Akad. Versl. 1886 und folg. Leipzig 1900. — [c]. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. Amsterdam Akad. Verh. (1ste Sectie) I No. 8 (1893); *ZS. physik. Chemie* 13 (1894) p. 657—725; *Arch. Néerl.* 28 (1895) p. 121—209. Wir zitieren die Seiten nach *ZS. physik. Chem.* — [d]. Lehrbuch der Thermodynamik, nach Vorlesungen von *J. D. van der Waals* bearbeitet von *Ph. A. Kohnstamm*. Leipzig-Amsterdam 1908. — [e]. Verschiedene Aufsätze Amsterdam Akad. Versl. Wir zitieren durch Jahreszahl und Monat z. B. [e] Juli 1903. — [f]. Die Zustandsgleichung. *Nobelrede*. Leipzig 1911. *Chem. Weekblad* 8 (1911) p. 69—82.
- S. Young*. [a]. On the Generalizations of *van der Waals* regarding Corresponding Temperatures, Pressures and Volumes. *Phil. Mag.* (5) 33 (1892) p. 153—185. — [b]. On the Determination of the Critical Volume. *Phil. Mag.* (5) 34 (1892) p. 503—507. — [c]. Note on the Generalizations of *van der Waals* etc. *Phil. Mag.* (5) 37 (1894) p. 1—8. — [d]. The Thermal Properties of Isopentane. London Proc. Phys. Soc. 13 (1895) p. 602—657. — [e]. The Vapour-pressures, Specific Volumes, Heats of Vaporisation, and Critical Constants of Thirty Pure Substances. Dublin Proc. Roy. Soc. [N. S.] 12 (1910) p. 374—443.

(Die Litteratur ist bis Ende 1908 vollständig berücksichtigt worden, nach 1908 konnte dieselbe nur teilweise eingetragen werden)

Bezeichnungen.

Dieselben wie Enc. V 3, Art. *Bryan*, mit Ausnahme von $x \dots$ und $X \dots$ und von der Unterscheidung zwischen Grössen in kleiner und in kapitaler kursiver Schrift, z. B. v und V .

Weiter ¹⁾:

BEZEICHNUNG.	BEDEUTUNG.
	<p>Die angehängten Indizes bilden, wenn in stehender römischer Schrift gedruckt, die Anfangsbuchstaben eines die bezeichnete Grösse oder einen besondern Zustand charakterisirenden Stichwortes (Majuskel für Personennamen, sonst Minuskel), z. B. a_w, a_d, v_k, oder die chemische Formel des Stoffes, auf den sich die Grösse bezieht, z. B. b_{wHe}, Fussn. 337; wenn in kursiver römischer Schrift, deuten a, b auf die Komponenten (Nr. 1c, 25), die übrigen auf eine durch den Buchstaben gekennzeichnete Grösse, z. B. \mathfrak{F}_{sv}; wenn in griechischer Majuskel, deuten sie auf die zu Grunde gelegte Volumen- oder Masseneinheit.</p>
A, B, C, D, E, F	Virialkoeffizienten Nr. 36 .
$B^{(p)}, C^{(p)}$	Koeffizienten der nach p entwickelten empirischen Zustandsgleichung Nr. 78 .
a_d, b_d, a_d, b_d	Konstanten des geraden Durchmessers von <i>Cailletet</i> und <i>Mathias</i> (Nr. 22b und 26a).
a_w, b_w	<i>Van der Waals'sche</i> Grössen, defnirt Nr. 18a .
$a_{waa}, a_{wab}, b_{waa}, b_{wab}$ u.s.w.	} Id. Nr. 25a .
b_{w1}, b_{w2} u.s.w.	Koeffizienten der Entwicklung von b_w Nr. 30b .
D_p	Ordinate der Mittellinie von <i>Cailletet</i> und <i>Mathias</i> Nr. 22b, 85 .
f_w	Die Konstante der <i>van der Waals'schen</i> Dampfspannungsformel (Nr. 22b).
G, L, S	Deuten auf Gas, Liquid, Solid Nr. 71, 72, 73 .
h_p	Das <i>Planck'sche</i> Wirkungselement, vergl. Fussn. 834.

1) Die Bezeichnungen, die nur vorkommen in der Nummer, in welcher ihre Definition gegeben wird, oder für welche im Text auf die Definition hingewiesen wird, sind hier nicht aufgenommen.

Indizes Γ, Θ, M, N	Grössen, in deren Definition die Volumen- oder Masseneinheit [siehe Einh. b^2] eingeht, wird der (griechische) Buchstabe, welcher der gewählten Einheit entspricht, nur angehängt, wenn auf die Wahl der letzteren geachtet werden muss. So z.B. $a_{w\Gamma}$ wenn die von <i>van der Waals</i> eingeführte Kohäsionsgrösse a_w sich bezieht auf das Volumen eines Grammes.
K_1, K_2, K_3 K_4, K_5, K_6	Kritische Verhältniszahlen Fussn. 284. Kritischer Virial-, Spannungs-, bezw. Dampfspannungsquotient Nr. 41a.
k_p	$= R_M/N$. Diese <i>Planck'sche</i> Konstante giebt mit $\frac{3}{2} T$ multipliziert die mittlere kinetische Translationsenergie eines Moleküls bei der Temperatur T , vergl. Fussn. 174.
M	Molekulargewicht.
$[L], [M], [Z]$	Fundamenteinheiten von Länge, Masse und Zeit Nr. 27.
N	<i>Avogadro'sche</i> Zahl, vergl. Fussn. 173.
p_k, T_k, v_k	Auf den kritischen Zustand Liquid-Gas sich beziehende Grössen (Nr. 16b).
p_{koex}, T_{koex}	Koexistenzdruck, bzw. -temperatur Nr. 17b, 67f.
$R, R_\Gamma, R_\Theta,$ R_M, R_N	Die Gaskonstante. Die Indizes deuten die Volumeneinheit an ²³). So ist R_M die <i>molekulare Gaskonstante</i> ($= R$ von Enc. V 3, Art. <i>Bryan</i>), R_Γ die <i>spezifische Gaskonstante</i> ($= B$ von Enc. V 3, Art. <i>Bryan</i>).
R_w	Die Grösse R in der <i>van der Waals'schen</i> Hauptzustandsgleichung (Nr. 18a). Als Funktion von v und T betrachtet Nr. 30 u.f. (vergl. Nr. 18c, 22d).
T	Temperatur auf der absoluten oder <i>Kelvinskala</i> (Einh. c).
t	Temperatur auf der <i>Celsiuskala</i> .
V, v, X, x u. s. w.	Wir bezeichnen das Volumen, den molekularen Gehalt u. s. w. einer homogenen Phase mit v, x u. s. w., einer Gewichtsmenge, die in verschiedene Phasen geteilt sein kann, mit V, X u. s. w.
v_{lim}, ρ_{lim}	Limitvolumen, bzw.-dichte Nr. 39b.
$v_{liq}, v_{vap},$ $\rho_{liq}, \rho_{vap},$ $\gamma_{liq}, \gamma_{vap},$	Volumen, Dichte, spezifische Wärme (γ'' bzw. γ' von Enc. V 3, Art. <i>Bryan</i> , Nr. 24) der gesättigten Flüssigkeit, bzw. des gesättigten Dampfes.

2) Wir zitiren mit Einh. a , Einh. b u. s. w., den folgenden Abschnitt „Einheiten“ unter a , unter b u. s. w.

X, Y, x, y u. s. w.	Molekularer Gehalt (Nr. 1c).
α, β	Allgemeine unabhängige Variablen der <i>Gibbs'schen</i> Fundamentalgrössen (Nr. 10a).
α_A, κ_A u. s. w.	Ausdehnungskoeffizient, Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem p und v u. s. w., im <i>Avogrado'schen</i> Zustande, Nr. 39a.
β_T	Isothermische Kompressibilität Nr. 86f.
β_p	= h_p/k_p . Vergl. Fussn. 834.
$\gamma_V^{(cal)}, \gamma_v^{(cal)}, \gamma_p^{(cal)}$	Der Index ^(cal) deutet an dass die spezifische Wärme in Kalorien (siehe Einh. d) gemessen ist ⁵⁹⁹).
η	Koeffizient der inneren Reibung Nr. 29b.
Θ	Theoretisches Normalvolumen definiert in Einh. b.
λ_i	Innere Verdampfungswärme Nr. 87d.
N	(als griechische Majuskel aufzufassen) Normalvolumen definiert in Einh. b.
$\rho^{norm} = \rho_{00} \text{ c.p.}=1$	Normaldichte Nr. 77b, Einh. b.
$\Phi_s, \Phi_{s_1}, \Phi_{s_2}$ u. s. w.	Stossfunktion, Stosskoeffizienten Nr. 30b.
ψ	Statt \mathfrak{F}_{vTx} Nr. 66, 67, 68.
ψ_σ	Freie Oberflächenenergie Nr. 29a.
$\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \mathfrak{D}, \mathfrak{E}, \mathfrak{F}$	Reduzirte Virialkoeffizienten Nr. 36.
\mathfrak{D}_p	Ordinate der reduzierten Mittellinie von <i>Cailletet</i> und <i>Mathias</i> , Nr. 26a, 85.
p, v, t	Reduzirte Grössen definiert Nr. 26a.
$p_{koex}, v_{liq}, v_{vap}$ u. s. w.	Von $p_{koex}, v_{liq}, v_{vap}$ u. s. w. abgeleitete reduzierte Grössen Nr. 26a.
$\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_\alpha \beta$	Nicht näher spezifizirte <i>Gibbs'sche</i> Fundamentalgrösse (Nr. 10a).
$\mathfrak{F}_{Sv}, \mathfrak{F}_{sv}, \mathfrak{F}_{vT}, \mathfrak{F}_{vT'}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{sp}, \mathfrak{F}_{pT}$	} Die <i>Gibbs'schen</i> Fundamentalgrössen (Nr. 58).

Einheiten ³⁾.

a) Vorschläge ⁴⁾ zur Einführung absoluter Einheiten sind auf diesem Gebiet noch nicht in die allgemeine Praxis durchgedrungen. Bei vielen Beobachtungen wird sogar der Druck noch gegeben in *lokalen Millimetern Quecksilberdruck* (bei 0° C) oder *lokalen Atmosphären* (760 mm) ⁵⁾. *Atmosphäre* ohne weiteres wird theoretisch definiert als der Druck letztgenannter Säule am Meeresspiegel bei 45° N. B. ⁶⁾. In der Definition der *normalen Atmosphäre* ist vom Comité International des Poids et Mesures zunächst die normale Intensität der Schwerkraft gleich der Intensität der Schwerkraft im Bureau International dividirt durch 1,0003322 angenommen ⁷⁾. Sodann wurde in dieselbe die normale Dichte (vergl. Fussn. 14) des Quecksilbers ⁸⁾ = 13,59593, und die normale Intensität der Schwere ⁹⁾ = 980,665 cm/sk² aufgenommen. Um die jetzt eingebürgerte internationale Temperaturskala (vergl. c)

3) Bei Rechnungen über die Zustandsgleichung kommen öfters die geringen Unterschiede von etwas verschieden gewählten Einheiten wesentlich in Betracht. So z. B. der Einfluss des Unterschiedes der Schwere an verschiedenen Orten auf die Bestimmungen der spezifischen Masse von Gasen, vergl. *Leduc* [a] p. 25, sowie die Abhängigkeit des Siedepunktes von der Definition der Atmosphäre ¹⁰⁾ ¹¹⁾. (Vergl. auch Fussn. 915).

4) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 6 (dasselbst ist die m.kg.sk-Druckeinheit, vergl. Fussn. 19, benutzt). *M. Planck*, Ann. Phys. Chem. 32 (1887) p. 479. Für ein System *natürlicher Einheiten* vergl. *M. Planck*, Ann. d. Phys. (4) 1 (1900) p. 120.

5) In der Technik verwendet man noch die von der Atmosphäre wenig verschiedene Einheit 1 kg*/cm².

6) Die Reduktion eines an einem bestimmten Ort beobachteten Druckes auf nach der theoretischen Definition bestimmten Atmosphären ändert sich also wenn man für das Verhältnis der Schwerkraftsintensität am Ort zu der bei 45° N. B., die durch Angabe der geographischen Länge noch näher zu präzisieren wäre, durch weitere Untersuchungen über die Schwerkraft einen andern Wert findet.

7) Procès Verbaux du Comité Internat. des Poids et Mesures, 1887, p. 86. Sanktionirt durch die Erste Allgemeine Konferenz „des Poids et Mesures“ [C. R. des Séances de la Première Conférence générale des Poids et Mesures (Trav. et Mém. du Bureau Internat. t. 12) p. 38].

8) Proc. Verb. du Comité Internat. etc. 1887 p. 86.

9) Proc. Verb. du Comité Internat. etc. 1901 p. 120; angenommen durch die Dritte Allgemeine Konferenz etc., C. R. des Séances de la Troisième Conf. gén. etc. (Trav. et Mém. etc. t. 12) p. 68 (vergl. Fussn. 10).

weiter strenge unverändert beibehalten zu können schlagen wir vor, an der ursprünglichen Sanktionierung ¹⁰⁾ (760 mm Quecksilber bei 0° C unter $g_{\text{norm}} = g_{\text{Bur. Int.}} : 1,0003322$) festzuhalten, und die in dieser Weise definierte Atmosphäre (vergl. auch Fussn. 15), welche als experimentelle Grundlage der Messungen brauchbar ist, *internationale Atmosphäre* zu nennen ¹¹⁾ in Analogie mit der Bezeichnung anderer realisierbarer Einheiten.

Die cgs-Einheit des Druckes nennt man nach dem Vorschlag der „Commission chargée de l'étude des propositions relatives aux unités physiques du Congrès International de Physique, Paris 1900,“ *Barye* ¹²⁾. Die Megabarye, 10^6 cgs-Druckeinheiten, ist auch kurz *Megabar* ¹³⁾ genannt worden. Nimmt man die *Dichte* ¹⁴⁾ des Quecksilbers nach

10) Das Internat. Bureau blieb auch in Übereinstimmung mit dieser Sanktionierung und nicht mit dem Wortlaut von Procès Verbaux etc. (1887) p. 86, in dem die normale Dichte (vergl. Fussn. 14) des Quecksilbers nach *Regnault* = 13,59593 gesetzt wurde, indem dasselbe die Temperatur des Quecksilbers stets auf 0° C reduzierte, und nicht auf $-0,1$ bzw. $-0,2$ C, wie bei Festhaltung an dieser Dichte nach den Bestimmungen von *Marek* ¹⁵⁾ bzw. *Thiesen* und *Scheel* ¹⁵⁾ der Fall sein sollte. Würde man an jenem Wortlaut festhalten, so wären alle Drucke, wenn sie in normalen Atmosphären oder in Quecksilberhöhe angegeben sind, sowie alle Temperaturen auf der internationalen Skala, so weit sie sich auf die Angaben des Bureau Internat. stützen, einer wenn auch kleinen Korrektur unterworfen (vergl. *F. Kohlbrausch*, Lehrbuch der praktischen Physik, 11te Aufl., Leipzig und Berlin 1910, p. 669). Dasselbe würde gelten, wenn man die Festsetzung der normalen Intensität der Schwere = $980,665 \text{ cm/sk}^2$ (Fussn. 9), die ohnehin mit der genannten Festsetzung der Ersten Konferenz nicht mehr verträglich ist, beibehalten würde (vergl. Fussn. 18).

11) Und dementsprechend *Siedepunkt* des Wassers die Temperatur, bei welcher es unter dem Druck einer internationalen Atmosphäre siedet. Neben dem Siedepunkt könnte man weiterhin die Temperatur betrachten, bei welcher eine Flüssigkeit unter 1 Kilotor (vergl. Fussn. 19) siedet und die man *Kilotorpunkt* nennen könnte.

12) *Travaux du Congrès Internat. de Phys.*, Paris 1900, t. 4, p. 63.

13) *Th. W. Richards* und *W. N. Stull*, *ZS. physik. Chem.* 49 (1904) p. 9; die Abkürzung zu *Bar*, von *V. Bjerknes* vorgeschlagen, siehe *V. W. Ekman*, *Publications de Circonstance du Conseil perman. intern. pour l'explor. de la mer* Nr. 43 (1908), p. 7, ist der Verwechslungsmöglichkeit mit *Barye* wegen, nicht zu empfehlen.

14) Masse der Substanz dividirt durch die Masse eines gleichen Volumens destillirten Wassers bei der Temperatur seiner grössten spezifischen Masse ¹⁶⁾. Die Definitionen von *Dichte* und *spezifischer Masse* ¹⁶⁾ sind in Anschluss an *Benoit* ¹⁷⁾ und *Guillaume* [*Rev. gén. des Sc.* 19 (1908) p. 262] genommen, im Gegensatz zu den früheren (*Trav. Congr. Internat. de Phys. Paris 1900*, t. 4, p. 61; *Guillaume*, *Rapp. Congr. Internat. etc. 1900*, t. 1, p. 99, siehe die ebenda p. 100 zugefügte Bemerkung), die noch *Enc. V 1*, Art. *Runge*, Nr. 8 beibehalten worden sind.

Thiesen und *Scheel* ¹⁵⁾ 13,59545, für die *spezifische Masse* ¹⁶⁾ des Wassers bei der Temperatur seiner grössten spezifischen Masse unter einer Atmosphäre 0,999973 ¹⁷⁾, und die normale Intensität der Schwerkraft $g_{\text{norm}} = 980,625 \text{ cm/sk}^2$ ¹⁸⁾, so wird die internationale Atmosphäre = $1,01321 \times 10^6$ Baryen. Unser p ist immer in internat. Atmosphären (weiter kurz Atmosphären) gemessen.

Für praktische Zwecke dürfte das m.kg.sk-System Vorteile vor dem cgs-System haben. Ein durch eine Quecksilbersäule an bestimmter Stelle (Bur. Intern. des Poids et Mesures) zu realisirender Druck der praktisch gleich 1 m.kg.sk-Druckeinheit ist, ist von der Commission der Association Internationale du froid in Analogie mit dem praktischen elektromagnetischen Maasssystem ein *internationales Centitorricelli*, abgekürzt *Centitor* genannt worden ¹⁹⁾.

b) Einige Beobachter geben in ml (Milliliter) ²⁰⁾ das auf das Gramm als

15) *Thiesen* und *Scheel*, ZS. für Instrumentenk. 18 (1898) p. 138. *W. J. Marek*, Trav. et Mém. du Bureau Internat. 2 (1883), fand 13,5956. Im Wortlaut der Definition der internationalen Atmosphäre haben wir den Einfluss der Kompressibilität des Quecksilbers durch sein eigenes Gewicht aufgenommen entsprechend der Sachlage, dass es sich nur um das genaue Angeben eines realisirten Druckes handelt. Dieser Einfluss ist aber bei den bis jetzt in Betracht gezogenen Genauigkeitsgrenzen zu vernachlässigen.

16) Masse eines dm^3 der Substanz, gemessen in kg (Enc. V 1, Art. *Runge*, Nr. 5 und 7). Vergl. Fussn. 14.

17) *Benoit*, Trav. et Mém. du Bur. Internat. 14 (1910). Die spezifische Masse des Quecksilbers bei 0°C ist dann 13,5951.

18) Nach der Definition im Text (vergl. Fussn. 10) berechnet aus $g_{\text{Bur. Int.}} = 980,951$ (*Ch. Ed. Guillaume*, Rapport présenté à la Quatr. Conf. Gén. des Poids et Mesures, Paris 1907, p. 29). Vergl. Enc. V 1, Art. *Runge*, p. 7, Fussn. 4.

19) Bull. Ass. Internat. du froid 2 (1911) p. 38. Die Bezeichnung *Centitor* statt *Tor* ist gewählt um die Benennung der vielfach vorkommenden Drucke zu vereinfachen. Nach dieser Bezeichnung wäre z. B. ein Kilotor = 75,009 cm Quecksilber (vergl. *Guillaume* Fussn. 18) unter $g_{\text{norm}} = g_{\text{Bur. Int.}} = 1,0003322$, oder 74,984 cm im Bureau International, sowie im Bureau International: 1 mm Quecksilber = 1,3336 Tor, 0,001 mm wie in *Röntgenröhren* = 1,3336 Millitor. Nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft wäre 1 Tor = 1 Kilobar, 1 Kubikmetercentitor = 1 Joule (vergl. Fussn. 20).

20) Da das Volumen von Gasen und Flüssigkeiten, an denen die genauen Messungen über die Zustandsgleichung bis jetzt hauptsächlich gemacht worden sind, durch auskalibrieren des sie enthaltenden Gefässes ermittelt wird, behalten wir als absolute Volumeneinheit in diesem Art. das ml bei. Übrigens kommt nur bei einigen sehr genauen zur Zeit vorliegenden Beobachtungen der Unterschied zwischen ml und cm^3 (vergl. a) in Betracht (z. B. Fussn. 23).

Unsre Einheit des p_{V} ist die *Milliliteratmosphäre* = $1,01323 \times 10^6$ Erg; 1 Literatmosphäre = $1,01323 \text{ dm}^3\text{-Megabarye}$ = $1,01323 \text{ Kubikmeter}$ ²¹⁾ ¹⁹⁾.

Masseneinheit (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, p. 73) bezogene *spezifische Volumina* v_{Γ} , oder die Dichte $\rho_{\Gamma} = v_{\Gamma}^{-1}$, andere das auf das Grammmolekül ²¹⁾ bezogene *Molekularvolumen* $v_M = Mv_{\Gamma}$. Für Gase ist, um beobachtete Volumina möglichst unabhängig von anderen Daten anzugeben, als Einheit das *Normalvolumen* ²²⁾ N (als griechische Majuskel aufzufassen) sehr geeignet, d. h. jenes welches die untersuchte, sonst nicht festgesetzte, Menge bei 0° C und 1 Atm einnimmt. Wir schreiben das in dieser Einheit gemessene Volumen $v_N = v_{\Gamma}q_{\Gamma, 0^{\circ}C, p=1}$. Für Vergleichen verschiedener Stoffe dagegen ist das *theoretische Normalvolumen* ²³⁾, das Volumen Θ , welches die untersuchte Quantität einnehmen würde, wenn sie bei 0° C aus dem *Avogadro'schen* Zustande (Nr. 39a) nach dem *Boyle'schen* Gesetz auf 1 Atm gebracht gedacht wird, besser geeignet. Wir nennen das so gemessene Volumen v_{Θ} . Es ist $v_{\Theta} = v_N N_{\Theta}$, $N_{\Theta} = Mq_{\Gamma, 0^{\circ}C, p=1}^{-1} \Theta_M^{-1}$ (siehe Fussn. 23).

c) Zu der Definition der absoluten oder *thermodynamischen* Tem-

21) Bei genauen Rechnungen wären die Atomgewichte anzugeben oder wenn dieselben der Tabelle, welche von der Internationalen Atomgewichtskommission festgestellt wird, entlehnt sind, die Jahreszahl beizufügen. Wir legen letzterer entsprechend den Atomgewichten O = 16 zu Grunde, H ist also 1,008 (1911), vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

Verschiedene Autoren bezeichnen das Grammmolekül mit *Mol*, und dementsprechend dessen Volumen, Wärmekapazität ²⁰⁾ u.s.w. mit *Molvolumen*, *Molwärme* (vergl. Nr. 55b), u.s.w.

22) Diesen Namen finden wir in dieser Bedeutung zuerst bei *J. E. Verschaefelt*, Leiden Comm. Nr. 47 (1899) p. 12.

23) Im Gegensatz zu Normalvolumen bei *J. E. Verschaefelt*, Leiden Comm. Nr. 47 (1899) p. 12. Schon bei *Rankine*, Phil. Mag. (4) 2 (1851) p. 527, findet sich der Begriff als *theoretical density*. Auch schon benutzt von *Sarrau*, Paris C. R. 94 (1882) p. 639, 101 (1885) p. 941; *volume normal* bei *D. Berthelot* Paris C. R. 126 (1898) p. 1415; dem entspricht *Normaldensität* bei *van der Waals* [e] Nov. 1898 p. 258.

Das *Avogadro* könnte man das theoretische Volumen des Grammmoleküls bei 0° C und unter einem Kilotor (= Megabar, vergl. Fussn. 19) nennen.

Nach *D. Berthelot*, ZS. f. Elektrochemie, 1904, p. 621 ist das theoretische Normalvolumen eines Grammmoleküls $\Theta_M = 22412$ ml. Dieselbe Zahl geben die Daten von *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 74 (1901) p. 5. Das *Avogadro* wird dann 22708 ml. Die *molekulare Gaskonstante* R_M (Nr. 18a, vergl. auch Fussn. 32a) ist (*Berthelot* l. c., vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 4) 82,07 Milliliteratmosphäre/1°K (vergl. c) [= 83,15 Litertor/1°K ²⁰⁾ = 8,315 Clausius (vergl. e) = 1,985 cal/1°K (vergl. d und Fussn. 28)].

Das *thermodynamische Molekül* nach *Planck* ⁴⁾ = $1,2026 \times 10^{-8}$ Grammmolekül (vergl. Fussn. 21). Für dasselbe mit den Einheiten ml und Barye wird (vergl. Nr. 18) $R_{\Pi} = 1$.

peratur (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 9) ist näher hinzuzufügen, dass (vgl. Nr. 82) *D. Berthelot*²⁴⁾ $T_0^\circ \text{C} = 273,09$ findet. Wir werden den absoluten Temperaturgrad ein *Kelvingrad* nennen, und geben also z.B. den Siedepunkt des Wassers (vergl. Fussn. 11) auf der *Kelvinskala* mit $373,09 \text{ K}$ (elvin) an. Als *normale* oder *internationale Temperaturskala*²⁵⁾ ist angenommen die des Wasserstoffthermometers bei konstantem Volumen unter $\frac{1000}{760} = 1,3158 \text{ Atm}$ bei 0°C ²⁶⁾. Die Abweichungen der Angaben von der absoluten Temperatur (siehe Nr. 82) sind bei *diesem Thermometer* zwischen 0° und 100°C zu vernachlässigen. Über 200°C wird aus experimentellen Gründen auf Stickstoff übergegangen; bis 1000°C würde die Korrektur dieser Skala (bei $p_0^\circ \text{C} = 1,3$) nach Gl. (37) Nr. 36 nur $0,4$ erreichen²⁷⁾. Bei tiefen Temperaturen sind die Abweichungen der Angaben des Wasserstoffthermometers von der absoluten Temperatur nicht zu vernachlässigen. Es ist also wünschenswert, der Feststellung hinzuzufügen, dass für Temperaturen unter 0°C auf Helium übergegangen wird³⁴⁾.

d) Betreffs der Einheit des Wärmequantums, der Kalorie, ist hinzuzufügen (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2), dass wir unsren Rechnungen²⁸⁾ die 15° -Kalorie ($14,5$ — $15,5$ auf der internationalen Temperaturskala, das Wasser unter konstantem Druck = 1 Atm, bei Verhinderung oder Eliminierung von Verdampfung) zu Grunde legen.

Eine praktisch gleich der m.kg.sk-Wärmeeinheit ($= 10^7 \text{ Erg}$) zu

24) *D. Berthelot*. ZS. f. Elektrochemie, 1904, p. 621.

25) Da der Normalzustand sich bezieht auf 0°C und 1 Atm (vergl. b), ziehen wir den Namen *internationale Temperaturskala* vor [*Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907), vergl. auch *Harker*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906) p. 225, *Wiebe*, ZS. f. Instrumentenk. 28 (1908) p. 293].

26) Procès-Verbaux du Comité Internat. des Poids et Mesures, 1887, p. 85. Sanktioniert durch die Erste Allgemeine Konferenz, l. c. Fussn. 7. Vergl. Fussn. 10. Vergl. auch Enc. V 1, Art. *Runge*, Nr. 2.

27) Vergl. Nr. 82a und *D. Berthelot* [b] p. 102. Für die Strahlungsskala vergl. Enc. V 1, Art. *Runge*, Nr. 2.

28) Wir entlehnen für dieselben (vergl. Fussn. 600) dem Art. von *Scheel* und *Luther*, Elektrotechnische ZS. 29 (1908) p. 746, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908) p. 584 (vergl. auch *Graetz*, *Winkelmann's* Handbuch 2te Aufl. III p. 561), die spezifische Wärme des Wassers bei 15°C in Arbeitsmaass (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2) $J = 4,188 \cdot 10^7$ [nach *Diesselhorst*, Elektrotechn. ZS. 1909 p. 337—339, wäre $4,187 \cdot 10^7$ vorzuziehen, der Ausschuss für Einheiten und Formelgrößen, Verh. d. D. physik. Ges. 12 (1910) p. 476, hat $4,189 \cdot 10^7$ angenommen].

setzende Wärmeeinheit definiren wir durch $1 \text{ cal} = 4,188 \text{ internationale Thermojoule}$ ²⁹⁾.

e) Für die durch die Bestimmungen von c und d für Kelvingrad und Thermojoule mit Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (14) festgelegte Entropieeinheit ($1 \text{ Thermojoule}/1^\circ\text{K}$) ³⁰⁾ ist der Name *Clausius*, für dieselbe pro Sekunde, die Einheit der Änderung der Entropie mit der Zeit, der Name *Carnot* vorgeschlagen ³¹⁾.

I. Allgemeines über thermodynamische Zustandsgleichungen und Diagramme.

a) Thermodynamische Zustandsgleichungen.

1. Bestimmung der thermodynamischen Grössen einer Phase ³²⁾ durch ihre Komponenten und ihren Zustand. Bemerkungen über ihre Bestandteile und ihre Molekülarten. a) Wir beschränken uns zunächst ³³⁾ auf die Betrachtung von mit der Zeit unveränderlichen ³⁴⁾,

29) International, weil es als realisirte Einheit dienen soll um die Ergebnisse genauer Wärmemessungen möglichst unabhängig von anderen Daten anzugeben, Thermojoule im Gegensatz zu dem auf elektrischem Wege realisirten *internationalen Elektrojoule*. Es ist das internationale Thermojoule, bis spätere Messungen einen anderen Wert für J liefern (vergl. z.B. Fussn. 28 Schluss), gleich $10^{-2} \text{ dm}^3\text{-Megabarye}$, oder Fussn. 20 entsprechend $1 \text{ m}^3\text{-Centitor}$.

30) Die von *Th. W. Richards*, Proc. Amer. Acad. 36 (1904), p. 327, vorgeschlagene gleichdimensionale Einheit von Wärmekapazität, der *Mayer* ($1 \text{ Joule}/1 \text{ Grad}$), bezieht sich auf Temperaturdifferenzen, nicht auf absolute Temperaturen. Unter *Wärmekapazität* eines bestimmten Körpers verstehen wir die Wärmemenge, die nötig ist, um diesen Körper 1 Grad zu erwärmen. Um Zweideutigkeiten (vergl. Fussn. 599) zu vermeiden, wäre es besser, den Namen *Wärmungswert* des Körpers einzuführen.

31) *H. Kamerlingh Onnes*. Bull. Ass. Internat. du froid 2 (1914), p. 68. In Verbesserung des Rapp. 1er Congr. Internat. du froid (1908) t. 2, p. 439 von ihm gegebenen Vorschlags. Es wäre dem von der Commission der Ass. Internat. du froid ¹⁹⁾ gemachten Vorschlag entsprechend Centitor ¹⁹⁾, Kubikmeter ²⁰⁾, Kelvingrad, Joule [wenn es sich um eine Wärmeeinheit handelt präziser Thermojoule ²⁹⁾], Clausius, Carnot, das für die praktische Thermodynamik geeignete *internationale Maasssystem*.

32) Wir sprechen kurz von einer Phase auch in der Bedeutung des strengeren Ausdrucks: Stoff, der sich in einer Phase befindet.

33) Für den weiter von uns betrachteten Fall des gesättigten Gleichgewichts koexistierender Phasen siehe Nr. 3c, 7 u.s.w., für Betrachtungen über statistische Mechanik Nr. 46 (vergl. Fussn. 38).

34) Die Zeit, während welcher wir eine Phase betrachten, soll also noch klein sein, verglichen mit der Zeit, in welcher eine aus einer solchen Zahl von Atomen bestehende Menge, dass in deren Mittelwertseigenschaften die individuellen (generalisirten) Koordinaten und (generalisirten) Geschwindigkeiten der Atome nicht mehr bestimmend auftreten (vergl. Fussn. 38), eine merkliche Änderung erleiden kann (*J. J. Thomson*, Electricity and Matter, Westminster 1904, p. 103), gross aber verglichen mit der mittleren Zeit, die zwischen den aufeinanderfolgenden Zusammenstössen eines Moleküls mit anderen verläuft. Vergl. auch Fussn. 52.

ruhenden ³⁵⁾, gleichtemperirten, von gerichteten Spannungen freien ³⁶⁾, über Dimensionen, welche gross gegen die molekularen sind, sich homogen ³⁷⁾ ausdehnenden, und allseitig homogen umringten *Phasen* ³⁸⁾ und sehen ab von der allgemeinen Gravitation sowie von elektrischen und magnetischen Erscheinungen ³⁹⁾. Der Wert der thermodynamischen Grössen für eine bestimmte Gewichtsmenge eines Stoffes in einer *homogen aequilibrirten* Phase wird dann erstens bestimmt durch die Anzahl und Art der *Gibbs'schen Komponenten* ⁴⁰⁾ dieser Phase und, wenn die Zahl der Komponenten grösser als eins ist, durch den Gehalt des Gemisches an denselben, sodann durch den Zustand ³⁸⁾, der bestimmt wird durch das Volumen und die Temperatur, zu welcher Angabe noch solche hinzugehören können, welche nötig sind, eine etwaige Mehrdeutigkeit aufzuheben, z.B. Angaben über den Kristallzustand.

Um über die Zahl der Komponenten der Phase zu entscheiden, hat man zu untersuchen, ob aus derselben durch andere ⁴¹⁾ als chemische Mittel in wechselnden Verhältnissen Stoffe von verschiedenen che-

35) Für die Thermodynamik bewegter Systeme entsprechend den Gleichungen der elektromagnetischen Theorie bewegter Körper, siehe *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 29 (1907), p. 542, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 1, *F. Hasenöhr*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 116 (1907), p. 1391, 117 (1908), p. 207, *A. Einstein*, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 4 (1907), p. 411, *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145 (vergl. Nr. 3). Vergl. auch Fussn. 519.

36) Über die Beziehung der Gleichungen zwischen den gerichteten Spannungen und den entsprechenden *Deformationen* zu der Zustandsgleichung, siehe Fussn. 60.

37) Allerdings wird bei der Betrachtung von einigen für die Kenntnis der Zustandsgleichung wichtigen Erscheinungen die Kapillarität ^{38a)} sowie auch die Gravitation ⁵⁷²⁾ berücksichtigt oder kommen durch die Molekularbewegung bedingte beobachtbare Inhomogenitäten in Betracht (Nr. 50).

38) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24 und 26 (siehe auch *J. W. Gibbs* [c] p. 152). Wir bestimmen die Phase nur durch die Mittelwerte über eine so grosse Zahl von Molekülen und über eine so lange (vergl. aber Fussn. 34) Zeit, dass dieselben als konstant angesehen werden können, betrachten also den *Makrozustand* (vergl. *M. Planck* [c] p. 47 u.f.), im Gegensatz zu dem *Mikrozustand*, in dessen Bestimmung die speziellen (generalisirten) Koordinaten und (generalisirten) Geschwindigkeiten der individuellen Moleküle in einem bestimmten Zeitmoment eingehen, und der die statistische Phase (Nr. 46c, vergl. auch Nr. 46a) bildet.

39) Bemerkt sei aber, dass jedem Stoff gleichgewichtsmässig immer Ionen oder Elektronen zugefügt sind. Von den, falls keine besondere Fürsorge getroffen ist, durch eine durchdringungskräftige, von radioaktiven Stoffen herrührende Strahlung bedingten zugefügten sehen wir aber ab.

40) Vergl. *J. W. Gibbs* [c] p. 117 u. f. Dieselben sind die unabhängig veränderlichen Bestandteile einer Phase, mit denen sich die andern, dem jeweiligen Zustand nach, in ein bestimmtes Gleichgewicht einstellen. Erläuterungen zur Wahl der Komponenten *H. W. Bakhuis Roozeboom* ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 145 und [a] p. 16.

41) Z.B. Diffusion oder Überführung in andere Phasenkomplexe (Fraktionierung).

mischen Eigenschaften, die *abtrennbaren Bestandteile* ⁴²⁾, auszuschleiden sind, und zu sehen, wie dieselben in ihrer Gesamtheit bei den Bedingungen des Versuchs aus einer kleinst möglich angenommenen Zahl chemisch von einander unabhängiger Bestandteile ⁴²⁾ oder Gruppen von Bestandteilen, welche eben die Komponenten sind, abgeleitet werden können. Ist die Zahl der Komponenten grösser als eins, so gehört die Phase einem zwei- oder mehr-komponentigen *Gemisch (Mischung)* an. (Vergl. auch Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 75.)

b) Im Allgemeinen bleibt die Zahl der Komponenten eines Stoffes von stöchiometrisch unveränderlicher Zusammensetzung bei kontinuierlicher Überführung einer Phase in andere unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht dieselbe ⁴³⁾ und noch weniger ist dies der Fall mit der Zahl der abtrennbaren Bestandteile, von welchen jeder wieder der Inbegriff verschiedener zu einem oder mehreren Bestandteilen gehörenden *Molekülarten* in bestimmten Verhältnissen zu einander sein kann.

Ein einkomponentiger Stoff, in dem keine Veranlassung ist, mehr als einen Bestandteil anzunehmen, kann unter kontinuierlicher Änderung der Phase bei der Überschreitung einer gewissen Temperaturgrenze in ein Gemisch verschiedener abtrennbarer Bestandteile übergehen [Beispiel Wasserdampf nach *Sainte-Claire-Deville* oberhalb 1000° C ⁴⁴⁾]. Tritt der spezielle Fall ein, dass aus dem Gemisch die *Stammkomponente* und *derivirte Bestandteile* von derselben stöchiometrischen Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften bei geänderten Versuchsbedingungen abgetrennt werden können, so ist der ursprüngliche Stoff unter diesen Versuchsbedingungen teilweise *isomerisirt*, *polymerisirt* oder *depolymerisirt* (Beispiel Acetaldehyd). Es bilden beide letztgenannte Änderungen spezielle Fälle fortschreitender oder rückgehender *Dissoziation*.

Sind aus einer Phase keine verschiedenen Bestandteile abzutrennen, so kann dennoch in gewissen Fällen sicher gestellt werden, dass polymerisirte oder depolymerisirte Stoffe als weitere Bestandteile anzunehmen sind, deren Gleichgewicht sich so schnell einstellt ⁴⁵⁾, dass die sich auf

42) Wir verwenden das Wort Bestandteil in seiner allgemeinen Bedeutung, beschränken diese also nicht wie *Bryan*, Enc. V 3 Nr. 26 (siehe auch *Bancroft*, The Phase Rule, Ithaca N. Y. 1897, p. 226, dessen Konstituenten auch denkbare Bestandteile umfassen).

43) Beispiele siehe *Bakhuis Roozeboom*, l. c. Fussn. 40.

44) Vergl. *W. Nernst* und *H. v. Wartenberg*, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. 1905, p. 35.

45) Eine Spur eines Katalysators kann hierauf von Einfluss sein. *H. W. Bakhuis*

die Phase beziehenden thermodynamischen Grössen eindeutig durch die Angabe eines der Bestandteile neben Temperatur und Volumen bestimmt werden [so z.B. ⁴⁶⁾ bei der Dissoziation von N_2O_4]. Auch diese Fälle gehören ebenso wie die vorher angeführten in die Chemie.

Wir schliessen alle solche Fälle aus und beschränken uns also bei den einkomponentigen Stoffen auf den Fall, dass die einkomponentige Phase nur einen Bestandteil enthält ⁴⁷⁾.

Verschiedene Erscheinungen können veranlassen, auf weniger zwingende Gründe als für den letzten Fall angeführt werden können, bei einem einkomponentigen Stoff mit nur einem Bestandteil eine der Beimischung (vergl. Nr. **35a**) eines polymeren Stoffes analoge, durch jeweilige Werte von Temperatur und Volumen vollständig bestimmte Beimischung von Molekülarten oder Gruppen von Molekülarten zu den gewöhnlichen Molekülarten oder Gruppen von Molekülarten anzunehmen (Beispiele Nr. **35b**, vergl. Fussn. 340). Man hat dann einen *assoziirten* einkomponentigen Stoff (Nr. **35**) ⁴⁸⁾.

c) Ausser mit der Klasse der Stoffe mit einer Komponente, speziell der Stoffe mit einem Bestandteil, die nach vielen Richtungen hin stark bearbeitet ist, werden wir uns mit der mit zwei Komponenten ⁴⁹⁾, wengleich dieselbe quantitativ kaum durchmustert ist, zu beschäftigen haben wegen der sich auf dieselben beziehenden wichtigen, vorzugsweise qualitativen Untersuchungen (Abschn. **IVb**); die mit drei und mehr Komponenten ⁴⁹⁾, die nur noch eben in Angriff genommen ist, werden wir nur ganz kurz berühren.

Den Gehalt eines Gemisches an den Komponenten geben wir durch die *molekularen Gehalte* ⁵⁰⁾ $x, y \dots$ an, welche wir durch

Roozeboom [a] p. 54; Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1902, p. 280; vergl. auch *J. D. van der Waals* [e] Okt. 1902.

46) Durch die den Dissoziationsgesetzen entsprechende Färbung. Vergl. weiter *J. W. Gibbs*, Amer. J. of Sc. (3) 18 (1879), p. 277, 371.

47) Siehe weiter den Artikel über Physikalische Chemie.

48) Bei den assoziirten Stoffen (Nr. **35**) werden die Gründe dieselben als solche aufzufassen der Zustandsgleichung oder Erscheinungen, die enge mit denselben zusammenhängen, entlehnt.

49) Die mit zwei Komponenten werden auch wohl *binäre*, die mit drei *ternäre Gemische* (*Mischungen*) genannt u.s.w. Für die Bedeutung der Untersuchung binärer Gemische mit kleinem Gehalt an einem der Komponenten für die experimentelle Bestimmung der Zustandsgleichung reiner einkomponentiger Stoffe vergl. Nr. **67e**.

Die Untersuchung der binären Gemische ist unumgänglich für das Vorstudium der Zustandsgleichung der einkomponentigen Stoffe, sowohl der assoziirten (Nr. **69c**), wie auch der nicht assoziirten wegen der immer anzunehmenden Konglomeratentbildung (Nr. **48, 49**).

50) Zuerst *M. Planck* l. c. Fussn. 4. Man gibt auch wohl die *Konzentration*, d. h. den nach Gewichtsmengen berechneten Gehalt, an. Z.B. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. **26**, *Planck* [a] § 216. (Vergl. Fussn. **92**.)

$$x = \frac{\frac{m_a}{M_a}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b} + \dots}, \quad y = \frac{\frac{m_b}{M_b}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b} + \dots} \quad \text{u.s.w.}, \quad (1a)$$

wo $m_a, m_b \dots$ die in dem Gemisch anwesenden Gewichtsmengen der Komponenten mit den Molekulargewichten $M_a, M_b \dots$ vorstellen, definieren. Wir definieren weiter die *molekulare Gewichtsmenge des Gemisches* ⁵⁴⁾ durch

$$M = M_a x + M_b y + \dots \quad \text{u.s.w.} \quad (1b)$$

2. Näheres über die Art des Gleichgewichts. a) Wir nennen in Ausführung von Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 17 eine Phase *lokal stabil* oder kurz *stabil*, wenn sie für alle kleinen Änderungen stabil ist, *relativ stabil* ⁵²⁾ eine solche, die in ein stabiles System von demselben Volumen und derselben Energie mit grösserer Entropie (ein *mehr stabiles* System) übergehen kann, wenn diese Überführung in mehr stabile Zustände bei ungeänderter Temperatur entweder nur durch labile Zustände hindurch oder gar nicht durch Gleichgewichtszustände hindurch stattfinden gedacht werden kann, *absolut stabil*, wenn sie sich in dem bei gegebener Energie und gegebenem Volumen am meisten stabilen Zustande befindet, *metastabil* ⁵³⁾, wenn sie in ein mehr stabiles System stabil koexistirender Phasen (vergl. b) mit demselben Volumen und derselben Energie übergehen und ohne Überschreitung von labilen Zuständen in eine dieser Phasen übergeführt werden kann ⁵⁴⁾ ⁵⁵⁾ (vergl. auch Fussn. 160). Die Gren-

51) Entsprechend einer für jeden Gehalt gleichen Zahl von Molekülen.

52) Auf die Frage ob nach genügend langer Zeit, den Gesetzen der statistischen Mechanik gemäss (Nr. 46), jede relativ stabile Phase in ein absolut stabiles System übergeht, gehen wir nicht ein. Für den Begriff „*faux équilibres*“ von *Duhem*, welcher nach Ansicht der Ref. sich auf den des relativ stabilen Gleichgewichts zurückführen lässt, sei auf den Art. Physikalische Chemie verwiesen. Für einen möglichen Zusammenhang mit dem Verschwinden von Freiheitsgraden vergl. Fussn. 643. Für einen solchen mit der den inneren Zustand der Atome bedingenden *Corpuscular-temperatur*, indem z.B. die hohe *Corpuscular-temperatur* des H_2 -Moleküls dasselbe für andere Moleküle, z.B. O_2 , solange die *Molekular- oder Corpuscular-temperatur* der letzteren noch nicht hoch genug ist, unangreifbar macht, vergl. *J. J. Thomson*, l. c. Fussn. 34, p. 101.

53) Diese Bezeichnung wurde eingeführt von *Ostwald* [b] p. 517.

54) Die Kennzeichnung einer Phase als metastabil hat sich denn auch immer auf eine bestimmte, in stabiler Koexistenz mit einer anderen mögliche Phase zu beziehen. Eine Phase kann zu gleicher Zeit stabil, metastabil mit Bezug auf eine Phase a oder mehrere Phasen a, b, \dots , und relativ stabil mit Bezug auf ein oder mehrere Systeme oder Phasen l, m, \dots sein. Man ziehe zur Erläuterung die *Gibbs'schen Tangentialflächen* und ihre Berührungsebenen (vergl. Fussn. 108) heran.

55) Metastabile Phasen, die nur bei Temperaturerhöhung entstehen können, nennt *F. M. Jaeger*, *Chem. News* 96 (1907), p. 100, *prostable* Phasen.

zen der Temperatur und des Volumens, innerhalb welcher die verschiedenen Phasen bei unveränderter Zusammensetzung in diesen verschiedenen Arten des Gleichgewichts (vergl. auch Fussn. 101) sich befinden, bestimmen die *absolut stabilen*, *relativ stabilen* und *metastabilen* (Beispiel Nr. 17c) *Existenzgebiete*. Labile Gleichgewichtszustände, die bei unveränderter Zusammensetzung mit der Natur der Phase vereinbar sind, bilden das *labile Existenzgebiet* (Beispiel Nr. 17c). Die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen eines Stoffes bilden zusammen das entsprechende *homogene Existenzgebiet* dieses Stoffes. Es wird durch Werte der Temperatur und des Volumens abgegrenzt, die im Allgemeinen verschieden sein werden je nachdem man für die Beurteilung, ob die Zusammensetzung der Phase sich ändert, die Existenz von Komponenten oder von Bestandteilen ins Auge fasst.

b) Die heterogenen Gleichgewichte von gesättigt *koexistirenden* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24) Phasen (vergl. Nr. 3c), welche Gleichgewichte *neutral* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 17, vergl. auch Fussn. 101) sind, werden nach den gleichen Merkmalen wie die einzelne Phase (vergl. a) in lokal stabile, relativ stabile, absolut stabile unterschieden.

3. Thermische Zustandsgleichung, kalorische Grundgleichung und fundamentale Zustandsgleichungen. a) Die *thermische Zustandsgleichung für einen Stoff* ⁵⁶⁾ ⁵⁷⁾ nennen wir die Gleichung ⁵⁸⁾, welche erlaubt, den Druck zu bestimmen, unter dem dieser Stoff mit bestimmten x, y, \dots bei gegebenem Volumen, gegebener Temperatur und gegebenen etwaigen Kristallparametern in ruhenden (vergl. Fussn. 35), homogenen (vergl. Fussn. 176 und Fussn. 37), *aequilibrierten* Phasen bestehen kann, abgesehen von der Frage, ob dieser Gleichgewichtszustand experimentell erhalten bleiben kann oder nicht (vergl. c).

Eine *kalorische Grundgleichung* nennen wir eine solche, welche

56) Dem entsprechend nennen wir nach *van der Waals* [b] p. 51, [d] p. 3 *thermische Größen* die, welche aus p, v, T aufzubauen sind, wie $dp/dT, dv/dT$ u.s.w. und in welchen $\partial u/\partial T$ nicht eingeht. Aus den *thermischen Größen ableitbare kalorische* sind z. B. isotherme Energiedifferenzen, latente Wärmen, Unterschiede verschiedener spezifischer Wärmen. Gleichungen für diese sowie für jene sind als Teile der Zustandsgleichung aufzufassen. Ist z. B. λ gegeben, so bedeutet dies, dass $dp/dT. (v' - v'')$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138)] bekannt ist.

57) Über den Beweis der Existenz einer solchen mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und gewisser auf elektromagnetische Vorgänge im Vakuum bezüglicher Tatsachen siehe A. Byk, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 441.

58) Wir verstehen hierunter auch einen etwaigen Komplex von Gleichungen, Nr. 51b, Nr. 48, vergl. auch Fussn. 60.

für eine zusammenhängende, das ganze Temperaturgebiet durchlaufende Reihe von Zuständen eines einkomponentigen Stoffes die Energiedifferenzen mit einem Nullzustand anzugeben erlaubt. Eigentümlichkeiten derselben, durch welche sich verschiedene Stoffe unterscheiden, können (Nr. 43) mit solchen der thermischen Zustandsgleichung in Beziehung gebracht werden. Es sind beide Gleichungen also nicht mehr, wie früher üblich, als voneinander unabhängig zu behandeln und werden für die Ableitung der thermischen Zustandsgleichung die Beziehungen der kalorischen Grundgleichung zu der Konstitution (Abschn. IIb und d, Nr. 57) von besonderem Interesse.

Aus den kalorischen Grundgleichungen der Komponenten sind für alle Zustände eines eventuell mehrkomponentigen Stoffes, letzterenfalls unter der Nr. 54e erwähnten Voraussetzung (vergl. Nr. 66b und 53c), mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung (Nr. 54) die Energiedifferenzen mit demselben als Ausgangspunkt gewählten Zustand, also die *kalorische Zustandsgleichung*, abzuleiten.

Die *fundamentalen Zustandsgleichungen*, abgekürzt *Fundamentalgleichungen*, von Gibbs werden aus der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung gebildet und geben geeignete thermodynamische Grössen, jede als Funktion der dabei geeigneten unabhängigen Variablen⁵⁹⁾, in der Weise, dass man aus einer solchen Funktion alle thermischen und kalorischen Grössen ableiten kann. Man kann (vergl. c) die Fundamentalgleichungen, wenn sie sich *über alle homogenen* Zustände desselben Stoffes erstrecken, als die *vollständigen Zustandsgleichungen* betrachten⁶⁰⁾.

b) Die thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand normaler (Nr. 35b) einkomponentiger Stoffe bildet, dem Stande der molekulartheoretischen Forschung entsprechend, den Hauptgegenstand unsrer Betrachtungen (in Abschn. II und VI). Der fluide Zustand geht aber kontinuierlich in den glasigen über. Auch aus anderen Gesichtspunkten muss weiterhin bei dem Studium der Zustandsgleichung auf

59) Gibbs [c] p. 142. Die vier ersten der dort p. 143 genannten 5 einander vollständig äquivalenten Arten von Gleichungen bestimmen je eine der Grössen $\mathfrak{F}_{sv} \dots$, $\mathfrak{F}_{vT} \dots$, $\mathfrak{F}_{sp} \dots$, $\mathfrak{F}_{pT} \dots$. Sind diese Grössen in den zugehörigen unabhängigen Variablen explizite dargestellt, so nennen wir dieselben Fundamentalgrössen (vergl. Nr. 10a).

60) Für CO_2 findet sich Nr. 18a die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*, die (vergl. Nr. 18c) z. B. mit der Zustandsgleichung des Moleküls Nr. 43 zusammen annähernd die thermische Zustandsgleichung für das Fluidgebiet gibt; Nr. 56a weiter

die Eigenschaften des festen Zustandes geachtet werden (vergl. Nr. 5c). Um diesem Gedanken Ausdruck zu verleihen, haben wir die Flächen-darstellungen der Fundamentalgleichungen für die einkomponentigen Stoffe (Nr. 8a), welche für die übersichtliche und heuristische Darstellung der Ergebnisse betreffs der kristallinen Zustände in ihrer Beziehung zu denen für den fluiden und den glasigen Zustand recht geeignet sind, besonders berücksichtigt (Abschn. IVa).

c) Sind die homogenen Gleichgewichte durch die Zustandsgleichung (vergl. a) dargestellt, so können die heterogenen Gleichgewichte der betrachteten Stoffmenge in gesättigt koexistierenden (vergl. Nr. 2b) Phasen auf thermodynamischem Wege mit der Bedingung, dass p, T, μ_a, \dots für sämtliche Phasen gleich sind, daraus abgeleitet werden. Für diejenigen Grössen, deren Gesamtwert die Summe der Werte für die einzelnen Phasen ist (Nr. 8d, 9c)⁶¹, kann der Wert dieser Grössen auch für alle Werte der unabhängigen Variablen, für welche heterogene Gleichgewichte vorkommen, den von der Zustandsgleichung direkt gegebenen zugefügt werden.

4. Experimentelle und empirische Zustandsgleichungen. Von den meisten Stoffen ist nur ein kleiner Teil des Existenzgebietes experimentell durchforscht. Die Resultate bilden die *experimentelle* Zustandsgleichung. Einzelne Gruppen dieser Resultate sind gewöhnlich in empirischen, nur jene Gruppe umfassenden und die Fehler der experi-

eine kalorische Grundgleichung für dasselbe, und Nr. 72 endlich für die 4 jetzt bekannten Aggregatzustände dieses Stoffes die fundamentale u, s, v -Gleichung dargestellt durch die u, s, v -Fläche, welche, wenn derselben noch die Gleichungen, die für jeden kristallinen Zustand die Verhältnisse der Längen in verschiedenen Richtungen im Kristall als Funktion von v und T darstellen, zugefügt sind, die vollständige Zustandsgleichung ergibt.

Indem wir die allgemeinen Beziehungen zwischen Deformationen und gerichteten Spannungen (vergl. Fussn. 36), wie gewöhnlich geschieht, noch zur Thermoelastizität rechnen (siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 21), beschränken wir uns auf eine engere Auffassung als die von *Gibbs* [c] p. 362, bei dessen Auffassung der Zustandsgleichung auch die Deformationen als unabhängige Variablen in die *Gibbs*'schen Fundamentalgleichungen eingehen. Es ist die *Gibbs*'sche Auffassung nicht nur umfassender, sondern auch rationeller, da jene Beziehungen mit der Zustandsgleichung für spannungsfreie Zustände einen zusammenhängenden Komplex von Gleichungen bilden, deren molekulartheoretische Interpretation nicht voneinander getrennt werden kann (vergl. Nr. 47b). Für den Zweck der Enzyklopädie scheint unsere Beschränkung aber vorläufig noch erwünscht.

61) Es setzt dies voraus, dass der Beitrag der Kapillarschicht vernachlässigt werden darf.

Für die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts vergl. Fussn. 804 und Nr. 88b.

mentellen Bestimmung möglichst ausgleichenden (vergl. Fussn. 84) Einzelformeln niedergelegt. So findet man empirische Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, latente Wärmen u.s.w. von verschiedenen Stoffen. Wenn man diesen Tatbestand, nötigenfalls durch Vermittelung thermodynamischer Formeln und mit Hülfe von weiterer Ausgleichung und Extrapolation ausserhalb des Gebietes der Beobachtung nach Analogie mit Beobachtungen von anderen Stoffen, vereint, so kann man zusammenfassende empirische Gleichungen verschiedener Art bekommen, die bei der Berechnung verschiedener thermodynamischer Grössen (vergl. Nr. 6) Anwendung finden. Man kann in dieser Weise fortschreitend zu der *empirischen* fundamentalen Zustandsgleichung für einen Stoff auf Grund des gesamten Versuchsmaterials über denselben aufsteigen. Eine derartige einheitliche und rationelle Zusammenfassung verschiedenartiger, denselben Stoff betreffender experimenteller Einzelergebnisse ist sowohl für die Vergleichung von Theorie und Beobachtung einerseits, als für die Vergleichung der verschiedenen Stoffe andererseits erwünscht. Sehr erleichtert wird sie, wenn man über geeignete, leicht zu handhabende, über ein grosses Gebiet für alle Stoffe anwendbare empirische thermische Zustandsgleichungen verfügt ⁶²⁾, die sich für die verschiedenen Stoffe nur durch individuelle Parameter unterscheiden. *Kamerlingh Onnes* hat versucht, solche für den fluiden Zustand normaler (Nr. 35b) einkomponentiger Stoffe aufzustellen (vergl. Nr. 36, für mehrkomponentige Nr. 66c). In verschiedenen Nrn. ist angedeutet, wie die Rechnungen mit einer den Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit mit Hülfe von empirischen Zustandsgleichungen dieser besondern Form geführt werden können (Abschn. VI).

5. Molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. a) Als wichtigste Aufgabe der Untersuchung der Zustandsgleichung betrachten wir die Ableitung der fundamentalen Zustandsgleichung für verschiedene einkomponentige Stoffe aus Voraussetzungen über den atomistischen Mechanismus derselben, und die Verbesserung dieser Voraussetzungen auf Grund der Vergleichung von Rechnung und Beobachtung. Bei Voraussetzungen, die den auch auf anderen Gebieten gewonnenen Einsichten (vergl. Nr. 32) Rechnung tragen, ist es aber klar, dass die Rechnung gleich auf unüberwindliche Schwierigkeiten führt.

62) Diese dürften zugleich bei der kritischen Bearbeitung der sehr ungleichwertigen Messungen von Wert sein.

Man muss also die Voraussetzungen möglichst vereinfachen, und wird dann bei verschiedenen Rechnungen zu verschiedenen vereinfachenden Vorstellungen geführt, sodass z.B. jene, aus welchen man die thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand eines Stoffes ableitet, sich gewöhnlich nicht mehr decken mit jenen, welche man für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung desselben braucht. Die kugelförmigen Moleküle, mit welchen bei der Ableitung der thermischen Zustandsgleichung im Allgemeinen operiert wird, sind schon, wenn es einen zweiatomigen Stoff gilt, ungeeignet für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung und werden dann durch Rotationsellipsoide ersetzt. Derartige Unterschiede in den Vorstellungen, von denen man in zwei Teilen desselben Problems ausgeht, werden unzulässig, wenn es auf strenge Rechnung ankommt. Ebenso z.B. im Allgemeinen, wenn es sich um das Verknüpfen von aus den Voraussetzungen abzuleitenden Eigentümlichkeiten in der thermischen Zustandsgleichung mit solchen, welche die kalorische aufweist, handelt (Nr. 43). Dennoch werden die gedachten Unterschiede ganz am Platz bleiben, wenn die weitere Vereinfachung der Vorstellung in dem einen Teil des Problems als ein Schritt in der Lösung dieses Teils betrachtet wird, bei welchem durch Mutmassung über das wahrscheinliche Resultat eine für die Bildung von Mittelwerten nötige aber unausführbare Berechnung in für den betrachteten Fall zulässiger Weise übersprungen wird. Beim oben angegebenen Teil des Problems, welches sich auf die Volumkorrektur in der thermischen Zustandsgleichung bezieht, dürfte dies bei der Ersetzung des Volumens des Ellipsoids durch jenes einer Kugel für nicht kompressible Moleküle bei geringen Dichten der Fall sein. Bei der Schwierigkeit der vielen Teilprobleme, welche die meisten Fragen mitbringen, macht sich das Bedürfnis an richtigen Griffen fast überall geltend und ist der relative Mangel an strengen Rechnungen auf dem Gebiet der molekulartheoretischen Erklärung leicht zu verstehen.

Von strengen molekulartheoretischen Rechnungen ist bis jetzt überhaupt nur dann die Rede gewesen, wenn es sich um Ableitung derjenigen Gleichungen handelt, in welche die thermische und kalorische Zustandsgleichung im Grenzfall geringer Dichten übergehen. Das Problem geht dann ein in die „Kinetik der wenig komprimierten Gase“, in welcher die Rechnungen nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik (Nr. 46) geführt werden und gewiss noch wohl weiter geführt werden können (Nr. 52). Auch dann hat man aber bis jetzt vom Einfluss

der mit den molekularen und intramolekularen Bewegungen verknüpften Strahlungserscheinungen für die Ableitung der thermischen Zustandsgleichung abgesehen (vergl. aber Nr. 43d), für die kalorische Grundgleichung sind für dessen Berücksichtigung nur noch die ersten Ansätze gemacht (vergl. Nr. 57f).

Sehr weit in dem Ausdenken einer Vereinfachung des vorgelegten Problems ist *van der Waals* (Nr. 18a) gegangen, als er die Berechnung des Einflusses der molekularen Anziehung durch die Berechnung des Kohäsionsdrucks ersetzte. Durch diesen Rechnungssprung gelang es ihm aber unter Berücksichtigung des Molekularvolumens, die kritischen Erscheinungen abzuleiten und damit zugleich die „Kinetik der komprimierten Gase und der Flüssigkeiten“ zu schaffen. Wie im Anfang wird auch weiter der Weg in dieser Kinetik nur „gewissermassen durch Inspiration“⁶³⁾ zu finden sein. Denn auf diesem Gebiet scheint wohl nichts anderes möglich als durch Extrapolation oder durch Hypothesen, wie vorher genannt, die Lösung von den Teilproblemen, die hier zu vorläufig noch unausführbaren Rechnungen leiten, vorzugreifen. (Vergl. Nr. 18a und Abschn. II d). Es sind in dieser Richtung schon erfolgreiche Ansätze zu verzeichnen. Dieselben finden ihre Rechtfertigung dann vor der Hand zwar nur in der Übereinstimmung des Resultats der weiteren Rechnung mit der Beobachtung. Wir halten es aber für wahrscheinlich, dass es einmal gelingen wird, dieselben als Bild der dann erhaltenen Lösung eines jetzt jedesmal noch mit Hülfe einer Hypothese eliminirten Teilproblems erscheinen zu lassen. So dürften der schöne qualitative Anschluss der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w (Nr. 18a) in gewissen Zustandsgebieten, und die Erfolge, welche in Zustandsgebieten, wo dieselbe quantitativ abweicht, bei der Betrachtung von a_w , b_w , R_w als Funktion des Zustandes erhalten sind, daraus zu erklären sein, dass für jeden dieser Fälle die gewählte Darstellung mit dem, was eine strenge Anwendung der statistischen Mechanik für jenes Gebiet liefern würde, mehr oder weniger übereinstimmt. Abschn. II d sucht dies möglichst hervorzuheben.

b) Zu dem merkwürdigsten auf dem Gebiet der Forschung der Zustandsgleichung gehört gewiss wohl das Zutreffen des *van der*

63) *L. Boltzmann* [b] p. 154.

Waals'schen Gesetzes der korrespondirenden Zustände für den fluiden Zustand ⁶⁴⁾, weit über die Grenzen der Gültigkeit der Zustandsgleichung (Nr. 18), aus welcher es ursprünglich abgeleitet wurde, hinaus. Indem man das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit heranzieht, lässt sich dieser Umstand erklären und kann man versuchen, Rückschlüsse auf gewisse Eigentümlichkeiten der stationären Prozesse, welche hier in Betracht kommen, zu machen (Nr. 31*b*, *c*). Wir haben jenes Gesetz in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen gerückt (Abschn. II*b*, II*c*, VI). Von den Abweichungen haben wir diejenigen, die bei tiefen Temperaturen sich zeigen (Nr. 34*c*, 38*d*, 76*b*, 85*b*, 87*b*, 90*c*), besonders beachtet. Es scheinen die Zustandsgleichungen der nicht assoziierten Stoffe mit schrittweiser Deviation (Nr. 34, 38) auf weit abweichenden Verhältnisse für die Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen zu führen und dies weist wahrscheinlich auf eine Vereinfachung der Verhältnisse der Molekularwirkung bei denselben hin. Aus jenen Abweichungen wäre also der wichtige Schluss zu ziehen, dass die ersten weiteren Erfolge im Aufstellen einer quantitativ zutreffenden molekulartheoretischen Zustandsgleichung für den fluiden Zustand bei dem Studium der Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur und besonders des extrem gestellten und dazu noch einatomigen Heliums zu erwarten sind (Nr. 21*c* und *d*). Dies wäre insbesondere auch der Fall, wenn die Vereinfachung in dem Aussterben von Schwingungen nach der Hypothese der elementaren Wirkungsquanten (Nr. 57*f*) bestehen würde.

c) Die einfacheren Vorstellungen, mit welchen man bei den Betrachtungen des fluiden Zustandes arbeitet, entfernen sich besonders von denjenigen, welche man über den Atommechanismus des festen Zustandes von anderer Seite bekommt (z.B. Nr. 74*c* und Fussn. 823). Speziell weist hier die wohl nicht zu umgehende Frage nach der Rolle freier und gebundener Elektronen, sowie die Berücksichtigung des Strahlungsgleichgewichts auf die Unmöglichkeit, weiterhin die Thermodynamik in der gewöhnlichen Weise abzugrenzen (Nr. 74). Wir werden, um die gewöhnliche Abgrenzung möglichst wenig zu überschreiten, dem angrenzenden Gebiet nur die Vorstellung der

64) Dieses Gesetz ist, wie in Abschn. II*c* auseinandergesetzt wird, ein Annäherungsgesetz. Die übrig bleibenden Abweichungen sind aber in vielen Fällen so gering dass das Auffinden der reduzierten (Nr. 26) Zustandsgleichung des einen Stoffes aus der eines andern als Korrekptionsproblem (Nr. 38*g*) erscheint,

Planck'schen Vibratoren entlehnen, welche die kalorische und die thermische Zustandsgleichung bei den festen Stoffen aufs Engste verknüpft.

Das Studium der Zustandsgleichung des fluiden Zustandes lässt sich aber, wie in Nr. 3*b* hervorgehoben, nicht mehr von dem des festen Zustandes trennen. Zunächst wird letzteres also zu einer schrittweisen Verfeinerung der einfachen Bilder des Flüssigkeitszustandes drängen in der Richtung, welche dieselben für die Erklärung des festen Zustandes besser geeignet macht und zur Wiederholung der bisher geführten Rechnungen mit Berücksichtigung dieser Verfeinerungen. Umgekehrt sind die aus dem Studium des fluiden Zustandes gewonnenen Vorstellungen bei der Betrachtung des festen einzuführen. Wir haben diesen beiden Richtungen Ausdruck verliehen, indem wir versucht haben, so viel wie es uns möglich war, die *Boltzmann'schen* Haftprozesse (Nr. 31*b*) in die Darstellung einzuführen (Nr. 31, 32, 48*c*, 49*a*, 73*a*), auf die in verschiedenen Fällen sehr verschiedene Ausbildung derselben gemäss den Prinzipien der statistischen Mechanik hinzuweisen (vergl. Nr. 47*b*) und einfachere Bilder als der jedesmaligen Verteilung angepasste Mittelwertsvorstellungen zu erklären (Nr. 47*c*, 48*b*, 49*a*)

Der feste Zustand bietet seinerseits wieder ein Mittel zu sehr vereinfachten Problemen vorzudringen. Denn bei weitgehender Annäherung an den absoluten Nullpunkt gehen verschiedene die Zustandsgleichungen des festen Zustandes betreffende Probleme in solche über (vergl. Nr. 21*e*), welche sich auf Schwingungen kleiner Amplitude oder vereinzelter Teilchen beziehen (vergl. Nr. 74*e*). Es scheint also das Studium dieser Probleme bei tiefen Temperaturen in erster Reihe geeignet, um zur richtigen Wahl der zur Erklärung des fluiden Zustandes einzuführenden Bilder beizutragen.

6. Andere als molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. *a*) Durch Anwendung der thermodynamischen Formeln auf die Zustandsgleichung ⁶⁵⁾ kann man über allerlei Eigenschaften und Prozesse, insbesondere über die heterogenen Gleichgewichte (vergl. Nr. 3*c*), in theoretisch strenger Weise Schlüsse ziehen, welche entweder für die Kenntnis dieser Eigenschaften oder Prozesse von Wich-

65) Über die zu verneinende Frage, ob die thermische Zustandsgleichung aus kalorischen Beziehungen oder energetisch abgeleitet werden kann, vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 51, [d] p. 3 und *Ph. Kohnstamm*, *J. chim. phys.* 3 (1905), p. 665.

tigkeit sind, oder umgekehrt durch ihre Vergleichung mit der Erfahrung über die Richtigkeit der benutzten Zustandsgleichung zu urteilen erlauben. Letzteres ist von unsrem Gesichtspunkt aus das wichtigere (vergl. Nr. 5a). Wenn man sich mit einer qualitativen Erklärung der Erscheinungen oder mit qualitativen Rückschlüssen begnügt, wird man dabei gewöhnlich eine einfache molekulartheoretische Zustandsgleichung benutzen. Vergl. z. B. Abschn. IV. Nach dem Muster der mit dieser angestellten Rechnungen werden dann vielfach die Verwertung der experimentellen Daten und die Bearbeitung der empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 4) geführt (vergl. Abschn. VI).

b) *Graphische Behandlung der Zustandsgleichung*. Bei den unter a genannten Untersuchungen werden öfters allerlei *graphische Vorstellungen*, Schaulinien, -kurven, -flächen verschiedener Art benutzt, die wir zusammen als thermodynamische *Diagramme* bezeichnen (vergl. Fussn. 68). Wie fruchtbar dieselben sein können⁶⁶⁾, beweisen die Folgen, welche sich an das Aufstellen des Diagrammes der Kohlensäureisothermen von *Andrews* (Nr. 17, vergl. Nr. 18) knüpften.

Die meiste Anwendung finden Diagramme qualitativer Art⁶⁷⁾ mit bisweilen weitgehender Extrapolation über das Beobachtungsgebiet hinaus gezeichnet.

Gehen die Energie und Entropie in die bestimmenden Grössen ein, so kommen der erste und zweite Hauptsatz besonders einfach zum Ausdruck, was vielleicht noch mehr als ihre Anschaulichkeit zu der vielfachen Anwendung dieser Diagramme führt. Von den Diagrammen dieser Art ist von besondrer Bedeutung die Fläche der freien Energie, mit welcher *van der Waals* die Gleichgewichtszustände koexistirender Phasen binärer Gemische abgeleitet hat (Abschn. IVb). Weitere Diagramme dieser Art sind die übrigen Flächendarstellungen der *Gibbs*-schen Fundamentalgrössen. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Flächen, welche durch die eben genannte Anwendung auf die binären Gemische eine grosse Bedeutung bekommen haben, werden wir in

66) Augenfällig ist, dass dieselben auf die auszufüllenden Lücken in der Erfahrung hinweisen (z.B. Tafel I Nr. 36 und Abschn. V).

67) Wir sind, sowohl was die Beobachtungen als was die Bearbeitung derselben zum Zweck der Vergleichung mit der Theorie betrifft, noch weit davon entfernt, dass die qualitativen Diagramme nur noch als Erläuterungsbilder der in geeignete analytische Form gebrachten *empirisch exakten Darstellung* der experimentellen Ergebnisse und die Konstruktionen als die der Näherungsrechnung entsprechende graphische Lösung zu betrachten seien.

Abschn. IVa erläutern an der *Gibbs'schen* Energiefläche für einkomponentige Stoffe, deren Anwendung auf den festen Zustand wir schon Nr. 3b erwähnten, und die sich in dieser Beziehung mit Rücksicht auf Abschn. V (vergl. Nr. 3b) besonders empfahl.

Um die Ausführungen, welche wir über verschiedene Eigenschaften der Diagramme zu machen haben, unter einen gemeinsamen, sämtliche Eigenschaften derselben umfassenden Gesichtspunkt zu bringen, schicken wir eine allgemeine Behandlung der Diagramme in Abschn. Ib voraus.

b) Thermodynamische Diagramme ⁶⁸⁾.

7. Ebene Diagramme für einkomponentige Stoffe ⁶⁹⁾. a) Die von zwei unabhängigen Variablen, als welche wir Temperatur und Volumen gewählt haben (vergl. Nr. 1), bestimmten Zustände einer bestimmten (Gewichts-) Menge einer einkomponentigen Substanz in homogenen aequilibrirten Phasen (Nr. 1a) können sämtlich dargestellt werden durch die Punkte eines ebenen für diese (Gewichts-) Menge ⁷⁰⁾ konstruirten Diagramms ⁷¹⁾; im Indikatordiagramm (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8) sind als solche p und V als rechtwinklige Koordinaten gewählt (verschiedene andere Nr. 33a, vergl. auch Nr. 76b und 85a). Gibt es mehrere homogene Zustände, die zu einem und demselben Wertepaar der unabhängigen Variablen gehören, so sind die darstellenden Punkte aufzufassen als verschiedenen Blättern, die man *homogene Blätter* ⁷²⁾ nennt, angehörend,

68) Einen Teil der allgemeinen Bemerkungen über die thermodynamischen Diagramme sowie der faltentheoretischen Betrachtungen verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn *D. J. Korteweg*.

Um die Tragweite der in diesem Abschnitt gegebenen allgemeinen Betrachtungen deutlich zu machen, werden wir in den meisten Fällen auf die Diagramme, die in verschiedenen späteren Nrn. enthalten sind (für einkomponentige Stoffe sind dieselben ziemlich vollständig zitiert), verweisen.

69) Eine allgemeine Theorie hat *J. W. Gibbs* [a] gegeben.

70) Wenn es nötig ist, dieselbe zu bestimmen (vergl. Einh. b), gewöhnlich die Gewichtseinheit (vergl. Fussn. 92).

71) Man benennt die ebenen Diagramme nach den unabhängigen Variablen, die Linien in denselben entweder nach der Grösse, die längs der Linie konstant bleibt, z.B. die δ -Linien im α, β -Diagramm (Nr. 8a), oder nach den zwei Variablen, z.B. die $\mathfrak{F}^{(1), \beta}$ -Kurven (Nr. 14a), wobei zur unzweideutigen Bestimmung noch die konstant gehaltenen Grössen anzugeben wären. (Vergl. Nr. 16, Nr. 8b und Fussn. 78).

Auch schiefwinklige Diagramme werden benutzt, vergl. Fussn. 678.

72) Die Überlagerung hängt von der Wahl der Stoffe und des Diagrammes ab. So z.B. im p, V -Diagramm und dann auch, wie *Gibbs* [a] p. 334—337 beweist, in jedem Diagramm konstanten Maassstabes (siehe Fussn. 77) bei Stoffen, die wie Wasser bei der Abkühlung unter konstantem Druck ein Minimalvolumen besitzen. Hier hängen die beiden Blätter längs der Linie des Minimalvolumens zusammen.

in welchen man die Ebene des Diagramms spalten kann und die in gewissen Linien (oder Punkten) zusammenhängen.

Die *Stabilitätslinie* (vergl. Nr. 17c) teilt das homogene in das *homogen stabile* und *homogen labile* Gebiet (Nr. 2a).

In demselben Diagramm kann im Allgemeinen ein Punkt auch angeben, dass die gegebene Gewichtsmenge des Stoffes in einem gesättigten Komplex verschiedener koexistirender Phasen (Nr. 2b) bei den entsprechenden Werten der unabhängigen Variablen den Raum *heterogen* ausfüllt, indem man die diesen *heterogenen Gleichgewichten* entsprechenden *heterogenen Blätter* den homogenen überlagert (ein einfaches Beispiel Nr. 16).

Die Linien, mit welchen die homogenen und heterogenen Blätter zusammenhängen, sind, weil sie sämtliche koexistirende Phasen enthalten, die *Linien der koexistirenden Phasen*. Gewöhnlich werden dieselben *Grenzlinien* ¹⁵⁴⁾ genannt (vergl. Nr. 16b), weil sie die *heterogenen Existenzgebiete*, die *zweiphasischen*, *dreiphasischen*, eventuell auch *mehrophasischen*, abgrenzen ⁷³⁾. Jede Grenzlinie hat einen Zweig für die höhere, einen für die niedere Phase ¹⁵⁸⁾ (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24). Wenn diese beiden Zweige zusammenkommen und zugleich die höhere und niedere Phase gleich werden (vergl. Nr. 9b), so entspricht diesem Zustand ein *kritischer Punkt* (Beisp. Nr. 16b) ⁷⁴⁾.

b) Die beim Durchlaufen eines Weges im Diagramm von der betrachteten Stoffmenge geleistete Arbeit $\int p dV$ und aufgenommene Wärme $\int dQ$ nennt *Gibbs* die Wärme und die Arbeit dieses Weges. Für jeden Zyklus ist $\left(\int\right) dQ = \left(\int\right) dW$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 4 und Gl. (3)] ⁷⁵⁾.

Ist in irgend einem Diagramm dA der je nach der Beschreibungsrichtung positiv oder negativ genommene Inhalt eines unendlich kleinen

In dem S, V -Diagramm ⁸²¹⁾ findet in diesem Fall keine Überlagerung statt (Vergl. Fussn. 813 und Nr. 72b.)

73) Sind die Koordinaten des Diagramms Grössen, welche in beiden Phasen gleichen Wert haben [wie p, T, μ , Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (141)], so sind die zweiphasischen Gebiete Linien (die zwei Zweige jeder Grenzlinie fallen aufeinander, vergl. Nr. 42, Fig. 17), die dreiphasischen Gebiete Punkte, in welchen sich diese Linien begegnen (Beisp. Nr. 71b).

74) In dem Fall von Fussn. 73 endet die zweiphasische Linie im Diagramm in einen Punkt; dieser Endpunkt ist ein kritischer Punkt (vergl. Nr. 42b).

75) Für ungeschlossene Wege siehe *Gibbs* [a] p. 315.

von einem Zyklus umschlossenen Flächenteils, $dQ = dW$ die Wärme dieses Zyklus, dann besteht zwischen diesen beiden Grössen ein bestimmtes Verhältnis $\frac{dA}{dW}$ ⁷⁶⁾, das zwar im allgemeinen von Ort zu Ort wechselt, aber von der Gestalt und der Beschreibung des Zyklus unabhängig ist. Dieses Verhältnis, wenn die Wärme in Arbeitsmaass gemessen wird, nennt *Gibbs* den *Maassstab* des Diagramms ⁷⁷⁾.

8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe. *a)* Zu jedem Punkt α, β des ebenen Diagramms kann man den Wert irgend einer thermodynamischen Funktion γ für die gewählte Stoffmenge in dem entsprechenden Zustand als dritte rechtwinklige Koordinate zuordnen. Die Funktion γ wird dann geometrisch von einer thermodynamischen Fläche dargestellt ⁷⁸⁾. Auf dieser sind im allgemeinen (siehe *e*) im Raume übereinander liegende Teile zu unterscheiden, die den heterogenen und homogenen Blättern des ebenen Diagramms entsprechen und die nun im Allgemeinen nur längs den Grenzlinien zusammenhängen (z.B. die p, V, T -Fläche Nr. 22, vergl. weiter Abschn. IV und V).

Denkt man sich auf einer solchen Fläche zwei Linienschaaren mit unabhängigen Funktionen $\delta(\alpha, \beta) = \text{konst.}$ und $\epsilon(\alpha, \beta) = \text{konst.}$ als Parameter gezogen, so wird jeder Zustand auch bestimmt von den zwei im Punkte α, β sich schneidenden δ -, ϵ -Linien doppelter Krümmung (vergl. z.B. Nr. 63*b* und Nr. 66*d*). Sämtliche γ, δ, ϵ -Flächen und geradlinigen, geradlinig-krummlinigen oder krummlinigen ebenen δ, ϵ -Diagramme mit den darin verzeichneten Wegen kann man als durch

76) Analytischer Ausdruck für dA/dW *Gibbs* [a] p. 314.

77) Diagramme, in welchen dieses Verhältnis überall dasselbe ist, nennt *Gibbs* Diagramme mit *konstantem* Maassstab. Diagramme, in denen es örtlich veränderlich aber von der Beschaffenheit des Stoffes unabhängig ist, Diagramme *bestimmten* Maassstabes (z.B. das $\log p, \log v$ -Diagramm, Nr. 33*a*, das $S, \log T$ -Diagramm, Nr. 54*d*), in jedem anderen Falle heisst der Maassstab *unbestimmt*, z.B. das p, T -Diagramm (Nr. 42) oder das S, V -Diagramm (vergl. Fussn. 90, Nr. 63*c*). So gibt z.B. für den *Carnot'schen* Kreisprozess in dem T, S -Diagramm (Nr. 54*d*) der Inhalt des Rechteckes ($T_2 - T_1$) ($S_2 - S_1$) die Wärme des Zyklus und im entsprechenden Indikator-diagramm der Inhalt $\int p dV$ die Arbeit des Zyklus und ist deshalb in beiden Fällen der Maassstab konstant und gleich eins. Vergl. Fussn. 90. Näheres *J. W. Gibbs* [a], vergl. über die *Abbildung* Nr. 8*a*, Beispiele Nr. 59, und Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 3.

78) Wir benennen die thermodynamischen Flächen nach der dargestellten Funktion und den unabhängigen Variablen, so γ, α, β -Fläche (vergl. aber Fussn. 107), die Linien auf denselben wie in den ebenen Diagrammen ⁷¹⁾.

Transformation (eventuell Projektion) aus einander hervorgegangen betrachten (siehe *f*, vergl. weiter Nr. 59).

b) Die Anordnung von irgend welchen ∂ -, ε -, u.s.w. Linien um einen Punkt bleibt bei dieser Transformation ungeändert und ist also von der Wahl des Diagramms unabhängig. Gibbs⁷⁹⁾ hat die Anordnung der $S = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$ Linien um einen Punkt herum untersucht. Dieselbe hängt von dem Vorzeichen von $\partial p / \partial S$ auf den Linien $V = \text{konst.}$ ab und wird in Fig. 1 für $(\partial p / \partial S)_V > 0$ und Fig. 2

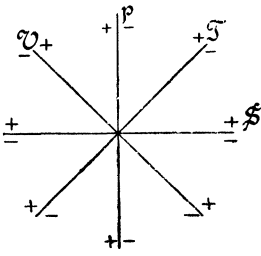


Fig. 1.

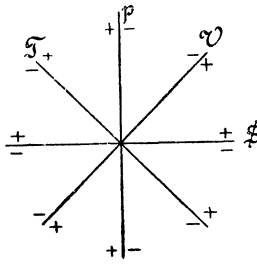


Fig. 2.

für $(\partial p / \partial S)_V < 0$, beide für stabile Zustände, gegeben⁸⁰⁾, wobei die Figuren qualitativ aufzufassen sind. Jene Richtung, nach welcher hin man von der Linie ausgehend die Fläche betreten muss, damit die Werte der längs der Linie konstanten Grösse wachsen, ist als *positive Seite* der Linien⁸¹⁾ bezeichnet. An der Grenze des stabilen und des labilen Gebietes berühren *Isotherme* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8) und *Isobare*⁸²⁾ ($p = \text{konst.}$, auch *Isopieste* genannt) einander⁸³⁾.

c) Die Isothermen und Isobaren fallen im zweiphasischen Gebiet zusammen; wir nennen dieselben in diesem Gebiet nach einem Vorschlag von *Korteweg* die *Isophasen*⁸⁴⁾. Im mehrphasischen Gebiet können dieselben sich zu einer Fläche ausbreiten (z.B. Nr. 71b).

79) J. W. Gibbs [a] p. 339 u. f. Siehe daselbst für $(\partial p / \partial S)_V = 0$.

80) In gewissen Diagrammen hat man aber die durch Spiegelung aus denselben hervorgehenden anzuwenden, entsprechend der Betrachtung des Diagrammes von der entgegengesetzten Seite der Diagrammfläche, vergl. J. W. Gibbs [a] p. 341. Beispiele: Adiabaten und Isothermen im Indikatoridiagramm und viele der weiteren Figuren, u. a. Fig. 27.

81) Die positive Seite einer Fläche werden wir ebenso wählen. Vergl. weiter Fussn. 84.

82) Dieser Name entspricht dem Vorschlag des wissenschaftlichen Ausschusses d. D. Physik Ges. [Verh. d. D. Physik. Ges. 5 (1903), p. 68].

83) Für den kritischen Punkt haben dieselben eine Berührung zweiter Ordnung. Ein Beispiel Nr. 18b.

84) Ihre Punkte (vergl. Fussn. 88) bestehen aus denselben zwei koexistierenden Phasen in wechselnden Mengenverhältnissen. Die koexistierenden Phasen bilden die Endpunkte der Isophase (vergl. auch Nr. 67a). Der positive Endpunkt entspricht der

d) Stellen die Koordinaten der Fläche Grössen dar, deren Werte in beiden Phasen gleich sind [wie p, T, μ , die *Intensitäten*⁸⁵⁾ des Systems, vergl. aber e], oder deren Gesamtwert die Summe der Werte in den einzelnen Phasen ist [wie $V, S, U, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$, die *Quantitäten*⁸⁶⁾ des Systems]⁸⁶⁾, so sind die Isophasen Geraden⁸⁷⁾. Die heterogenen Blätter des zweiphasischen Gebietes derartiger thermodynamischer Flächen sind Regelflächen (vergl. Nr. 22a).

Es stellen die Punkte der heterogenen Geraden, welche zwei, oder der heterogenen Dreiecksflächen, welche drei koexistierende Phasen⁸⁸⁾ auf den Grenzlinien verbinden, sämtliche heterogene Gleichgewichte dar, und zwar bestimmt ein heterogener Zustand (Punkt) als Schwerpunkt der in die Endpunkte gelegten relativen Massen der Phasen die Verteilung der Gewichtsmenge des Diagramms über dieselben bei dem gedachten Gleichgewicht [vergl. Nr. 16 und Nr. 60, weiter Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (132) u. f.], während seine Koordinaten die demselben entsprechenden Funktionswerte für jene Gewichtsmenge angeben⁸⁹⁾.

e) Sind in einem ebenen Diagramm *beide* Koordinaten für zwei koexistierende Phasen gleich, dann reduziert sich das ganze zweiphasische

höheren Phase (Nr. 7a). (Über Linien konstanter Teilung Fussn. 152). Die Linien $T = \text{konst.}$ u. s. w. im heterogenen Gebiet werden statt *heterogene Isothermen* auch wohl *empirische* (van der Waals, z. B. [a], p. 154), *wirkliche* [Clausius, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, im Gegensatz zu den *theoretischen* d. h. nicht im Ganzen realisierbaren, vergl. Planck, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 630, = *homogenen*] oder *praktische* (Kuenen [b]) genannt. Wir behalten aber (Nr. 4) die Bezeichnung empirisch für die Zusammenfassung der aus den Beobachtungen abgeleiteten von experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Daten, die sich also sowohl auf den homogenen⁹⁰⁾, wie auf den heterogenen Zustand beziehen können, vor. Es scheint unzweckmässig *experimentell* auf etwas anderes als reine Beobachtungstatsachen mit ihren Unzulänglichkeiten (vergl. z. B. Fussn. 150) anzuwenden.

85) J. C. Maxwell (1876), Phil. Mag. (6) 16 (1908), p. 818. Brunhes, Einleitung zu Gibbs [d], unterscheidet *variables de position* V, S , und *variables de tension*, p, T , die \mathfrak{F} 's; H. le Chatelier, J. de phys. (3) 3 (1894), p. 289, nennt die ersteren *capacité de puissance motrice*.

86) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24. Für einen einkomponentigen Stoff in homogener Phase ist Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 26 gemäss für die Masseneinheit $\mu = \mathfrak{F}_{pT}$ 87) Vergl. aber für ein ebenes Diagramm Fussn. 73.

88) Punkte, welche den Zustand der koexistierenden Phasen darstellen. Wir kürzen überall in ähnlicher Weise ab.

89) Im Allgemeinen kann jeder Punkt der Dreiecksfläche oder geraden Linie eine Funktion darstellen, die für drei oder zwei Phasen additiv aus mit den Massen m', m'' und m''' proportionalen Grössen der einzelnen Phasen gebildet wird. So im heterogenen Gebiet z. B. $V = v'm' + v''m'' + v'''m'''$, $\mathfrak{F}_{pT} = \mu m' + \mu m'' + \mu m'''$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (155)].

Gebiet auf einige Linien, die sich in Tripelpunkten (Nr. 71b und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25) begegnen, welche letztere dann zusammen das dreiphasische Gebiet vergegenwärtigen ⁹⁰). Das dreiphasische Blatt einer zugeordneten thermodynamischen Fläche fällt in eine zur Ebene des Diagrammes senkrechte Gerade zusammen.

Ist die *dritte* Koordinate auch für beide Phasen gleich, so werden die zweiphasischen Blätter zu Linien, die dreiphasischen Blätter zu Punkten (Beispiel Nr. 72a).

f) Graphische Konstruktionen (Nr. 6b) mittels thermodynamischer Flächen können entweder an einem räumlichen materiellen Modell (Nr. 63, 66, 72) ausgeführt werden, oder auch in vom Raumdigramm abgeleiteten ebenen Diagrammen [*graphische Methode mittels des Modells bzw. in der Ebene* ⁹¹].

9. Thermodynamische Diagramme auch für mehrkomponentige Stoffe. a) Für einen zweikomponentigen Stoff kann man die homogenen Blätter der in Nr. 8a betrachteten Flächen für dieselbe Gewichtsmenge ⁹²) nach x (Nr. 1c) als Parameter ordnen zu einem *Raumdigramm*. Man kann aber hier auch zu thermodynamischen Flächen und ebenen Diagrammen gelangen, wenn man entweder eine der thermodynamischen Grössen oder die Grösse X als konstant und gegeben betrachtet (z.B. das V, X -Diagramm bei konstantem T , Nr. 66d) oder sich auf Abbildung gewisser Zustände (der koexistirenden Phasen) beschränkt, die eine

⁹⁰) Dieses letztere Gebiet reduziert sich in allen Diagrammen konstanten Maassstabes (Nr. 7b) auf einzelne Linien. Das geht schon daraus hervor, dass die Arbeit und also auch der Flächeninhalt eines jeden in diesem Gebiete vollzogenen Zyklus notwendig Null sein muss. Nur in Diagrammen mit veränderlichem Maassstabe, wo dieser über einen endlichen Flächenteil unendlich gross werden kann, ist eine vollkommenere Abbildung der dreiphasischen Zustände in einer zweifach dimensionirten Mannigfaltigkeit möglich, wie es der Abhängigkeit der dreiphasischen Zustände von zwei Parametern (den beiden Mengenverhältnissen) entspricht. Das V, S -Diagramm genügt dieser Anforderung (vergl. Nr. 72a).

⁹¹) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59 (1900). (Vergl. Nr. 66a.)

⁹²) Gewöhnlich nimmt man dafür M (Nr. 1c). Bisweilen aber auch die Gewichtseinheit (vergl. Fussn. 70), nach welcher dann auch der Gehalt X u.s.w. an den einzelnen Komponenten gerechnet wird ⁹³). Für die graphischen Darstellungen macht dies auch bei der Vergleichung von Phasen verschiedener Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied. Sind $A, B, C, \dots P$ die Mengeneinheiten der Komponenten, X, Y, \dots die Parameter mittels welcher wir ihre Massenverhältnisse in den Gemengen bestimmen, so beziehen sich alle thermodynamischen Grössen auf die Mengen $XA + YB + \dots + (1 - X - Y - \dots)P$. Änderung der Einheiten entspricht linearer Transformation (vergl. Nr. 10a und 66b) der graphischen Darstellung.

9. Thermodynamische Diagramme auch für mehrkomponentige Stoffe. 651

Mannigfaltigkeit ∞^2 bilden (z.B. die p, T, x -Fläche der koexistirenden Phasen, Nr. 67b, vergl. auch Nr. 75b). Und für drei und mehr Komponenten gelten natürlich ähnliche Betrachtungen (vergl. Nr. 69).

b) Im Allgemeinen nennt man *kritische Zustände* oder *kritische Phasen* ⁹³⁾ die Zustände, welche auftreten, wenn irgend zwei koexistirende Phasen durch Änderung eines Parameters identisch werden (vergl. Nr. 12a).

In Nr. 16b wird ein Beispiel eines kritischen Punktes (Nr. 7a) für einen einkomponentigen Stoff gegeben. Der Eigenschaft, dass die durch denselben gehende Isotherme da einen Inflexionspunkt mit einer der V -Achse parallelen Tangente hat, entspricht bei den Gemischen der Punkt, den *van der Waals* [b] p. 10 *kritischen Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung* (vergl. Fussn. 251) genannt hat, weil das Auftreten von zwei koexistirenden Phasen, die in diesem Punkte identisch werden, verlangen würde, dass die Zusammensetzung in jedem Volumenelement ungeändert gehalten wird. Nur in Ausnahmefällen (Nr. 67b) ist dieser Punkt realisierbar (vergl. Nr. 25b und 33b).

Es gibt aber bei den Gemischen Fälle, wo der Unterschied eines koexistirenden Phasenpaares (nach v und x z.B.) durch irgend einen Parameter (z.B. p bei gegebenem T für die zweikomponentigen) gegeben wird und eine Änderung dieses Parameters diesen Unterschied zu Null macht (*van der Waals* [b] p. 11), vergl. Nr. 67a. In einem solchen Fall bekommt man also eine im Allgemeinen (vergl. Nr. 68a) realisierbare kritische Phase.

c) Da X, Y, \dots für einen Phasenkomplex additiv aus Grössen gebildet sind, die für die einzelne Phase gegeben und mit den in dieser Phase befindlichen Massen proportional sind, so gelten die Nr. 8d aufgestellten Eigenschaften allgemein für isophasische Geraden und Dreiecksflächen in thermodynamischen Flächen und ebenen Diagrammen, welche Koordinaten aus den Grössenreihen $p, T, \mu_a, \mu_b, \dots$ und $V, S, U, \mathfrak{F}_{pT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{VT}, X, Y, \dots$ enthalten ⁹⁴⁾.

10. Gibbs'sche Tangentialflächen. a) Ist die von der Fläche mit den unabhängigen Veränderlichen α und β dargestellte Funktion eine *Gibbs'sche Fundamentalgrösse* ⁹⁵⁾ $\mathfrak{F}_{\alpha\beta\gamma\delta}, \dots$, in welcher γ, δ, \dots konstant

93) Siehe *J. W. Gibbs* [c] p. 187.

94) In besonderen Fällen fallen die Linien zu Punkten u.s.w. zusammen. Für etwaige isophasische Vielecke gilt ebenfalls die Schwerpunktsregel von Nr. 8d, genügt aber nicht mehr allein zur Bestimmung der Verteilung der Gewichtsmenge über die Phasen.

95) Vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16 und diesen Art. Nr. 8a. *Gibbs* ⁹⁵⁾ nennt $\mathfrak{F}_{SVXY}, \dots = \epsilon, \mathfrak{F}_{PTXY}, \dots = \zeta, \mathfrak{F}_{VTXY}, \dots = \psi, \mathfrak{F}_{SpXY}, \dots = \chi$; *van der Waals*

gehalten werden, und sind α, β so gewählt, dass $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha, \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ für koexistierende Phasen gleich sind, während dies auch für die Grössen $\gamma, \delta \dots$ selbst gilt, so haben koexistierende Phasen eine gemeinschaftliche Berührungsebene ⁹⁶), in welcher die isophasische Gerade oder das isophasische Dreieck, oder Vieleck liegt. Bei diesen Flächen berühren ⁹⁷) also die heterogenen Blätter die homogenen. Nach einem Vorschlage Korteweg's nennen wir dieselben Gibbs'sche Tangentialflächen ⁹⁸). Es gibt weiter jede lineare Transformation einer Tangentialfläche wieder eine solche ⁹⁹).

Es gehören zu diesen Tangentialflächen die sehr wichtige van der Waals'sche \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche (Nr. 66) für zwei- und die Gibbs'sche \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche (Nr. 69a) für dreikomponentige Stoffe, sowie die Gibbs'sche u, s, v -Fläche (Nr. 58b). Alle diese haben einen Komplex von Eigenschaften gemein, was die Einführung eines besonderen Namens für diese Klasse von Flächen rechtfertigt.

b) Die Bedingung ¹⁰⁰) für die (lokale, vergl. Nr. 2a) Stabilität des Gleichgewichtes einer homogenen Phase ist, dass die \mathfrak{F} -Tangentialfläche

benutzt dieselben Bezeichnungen, die man auch bei den Autoren, welche seine Theorien ausgearbeitet haben, findet. Vergl. weiter Nr. 53 und 58.

96) Cayley, Cambridge and Dublin Math. J. 7 (1852), p. 166 = Math. Papers 2 p. 28, nennt den Berührungspunkt einer Ebene mit der Fläche Node, weil Doppelpunkt (node, Enc. III C 4, Art. Berzolari, Nr. 2) der Schnittkurve der Berührungsebene und der Fläche (Enc. III C 2, Art. Staude, Nr. 13), die zwei Berührungspunkte einer zweifachen Berührungsebene node-couple, jeden dieser Punkte node-with-node (wir nach Korteweg [b] p. 296 Konnode, Nr. 12a), den Ort dieser Punkte node-couple-curve (wir Konnodalkurve, Nr. 12a, vergl. Fussn. 113).

97) Die isophasische Gerade wird auch wohl Berührungssehne genannt [Hartman, Leiden Comm. Suppl. Nr. 3 (1901)], von van der Waals [b] p. 100 Nodengerade (vergl. Fussn. 96).

98) Da man für dreikomponentige (vergl. Nr. 69b für vierkomponentige) Stoffe die α, β auf 6 verschiedene Weisen aus s, v, x, y wählen kann, gibt es für diese Stoffe, ausser den durch lineare Transformation aus denselben abzuleitenden, 6 verschiedene Tangentialflächen, und zwar 1 \mathfrak{F}_{sv} .- (die $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x \partial\mathfrak{F}/\partial y$, s, v -Fläche), 2 \mathfrak{F}_{vT} .- (die $\mathfrak{F}_{vT}\partial\mathfrak{F}/\partial x y$, v, y - und die $\mathfrak{F}_{vTx}\partial\mathfrak{F}/\partial y$, v, x -Fläche), 2 \mathfrak{F}_{sp} .-, 1 \mathfrak{F}_{pT} .-Tangentialflächen; ebenso für zweikomponentige 1 \mathfrak{F}_{sv} .- (die $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x$, s, v -Fläche), 1 \mathfrak{F}_{vT} .-, 1 \mathfrak{F}_{sp} .-Tangentialflächen; endlich für einkomponentige Stoffe nur eine Tangentialfläche, nämlich eine \mathfrak{F}_{sv} -Fläche (die Gibbs'sche u, s, v -Fläche). Wir haben hierbei, weil wir die Flächen nach s, v, T, p ordneten, in den Indizes die Ordnung, in welcher $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$ geschrieben werden, so abgeändert, dass die zwei der Gruppe s, v, T, p angehörenden Grössen vorankommen, und, um die Schreibweise nicht allzu kompliziert zu machen, mit $\partial\mathfrak{F}/\partial x$ bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial y$ in den Indizes den Koeffizienten des dx bzw. dy angedeutet in dem vollständigen Differential ⁹⁹) einer anderen Gibbs'schen Fundamentalgrösse \mathfrak{F} in der x bzw. y als geeignete unabhängige Variable (Nr. 3a) auftritt (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 26).

99) Vergl. W. H. Keesom in Leiden Comm. Nr. 81 (1902), p. 36, und Nr. 66b.

100) Gibbs zeigt dies für die \mathfrak{F}_{sv} , s, v - und für die \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche; in ähnlicher Weise lässt dieses sich allgemein für irgend eine \mathfrak{F} -Tangentialfläche beweisen.

für dieselbe konvex nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} ist. Von verschiedenen homogenen und heterogenen Gleichgewichten ist, bei denselben Werten der unabhängigen Variablen, dasjenige am meisten stabil (in absolut stabilem Gleichgewicht, Nr. 2) für welches \mathfrak{F} den kleinsten Wert hat ¹⁰¹).

11. Falten. a) Führt eine Zustandsgleichung auf labile Zustände, so sind dieselben nach Nr. 10b auf der Tangentialfläche durch die *Spinodalkurve* ¹⁰² ¹⁰³ oder *Spinodale* (vergl. die gebrochene Linie der Figur 4), welche die Grenze zwischen den negativ und den positiv gekrümmten Teilen der Fläche bildet ¹⁰⁴), von den stabilen getrennt, und ist für letztere nach Nr. 10b die Tangentialfläche konvex nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} . Es tritt eine *Falte* ¹²⁰) in der Fläche auf, die nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} von der berührenden heterogenen Regelfläche (Nr. 10a, ein Beispiel Nr. 60) bedeckt wird.

Die Falten in den Tangentialflächen sind von besonderer Bedeutung

Einen sehr eleganten geometrischen Beweis für die u, s, v -Fläche, der sich auch unmittelbar auf den allgemeinen Fall übertragen lässt, gibt *Maxwell* [a] p. 200.

101) Ist ein Teil von \mathfrak{F} eine mehrphasische Ebene (vergl. Nr. 2b) oder konvex bei Krümmung 0 (wie in einem kritischen Punkt, vergl. Nr. 60), so werden die entsprechenden Gleichgewichte neutrale genannt.

102) So genannt, weil die Punkte derselben als *Spinoden* (Spitzen) in der Schnittkurve der Berührungsebene mit der Fläche auftreten (*Cayley*, Fussn. 96, vergl. *van der Waals* [d] p. 135). Weil in einer Spinode die Indikatrix eine Parabel, werden diese auch parabolische Punkte der Fläche genannt (*Salmon-Fiedler*, Anal. Geom. des Raumes II, 3te Aufl., Nr. 7; Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, Nr. 86).

103) Oder Zweig der Spinodalkurve. Derselbe ist also identisch mit der Stabilitätslinie (Nr. 7a). Die *Flecnodalkurve*, d. h. der Ort der Punkte, die in der Schnittkurve ihrer Berührungsebene mit der Fläche als Flecnodale (Doppelpunkt, in dem der eine Zweig der Kurve einen Inflexionspunkt hat) auftreten (*Cayley*, Fussn. 96), und in denen eine der Tangenten mit der Fläche eine Berührung 3ter Ordnung hat [*Salmon*, Cambridge and Dublin Math. J. 4 (1849), p. 258, vergl. *Salmon-Fiedler* l. c. Fussn. 102, Nr. 467], begegnen wir in der Thermodynamik nur in besonderen Fällen. Der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung K (Nr. 9b) auf der *van der Waals'schen* $\mathfrak{F}_{v,Tx}$, x, v -Fläche, siehe Fig. 46 und 47, liegt auf derselben. Vergl. weiter Fussn. 685. In beiden Fällen ist die zum genannten Punkte der $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche gehörende Tangente 3ter Ordnung // der \mathfrak{F}, β -Ebene (Nr. 10a).

Im Faltenpunkt hat die Tangente an die Spinodale, Konnodale (Nr. 12a) und Flecnodale eine Berührung 3er Ordnung mit der Fläche. Die Spinodale wird berührend umhüllt (vergl. Nr. 12a) von der $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - und der $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - (Nr. 10a) Linie (d. h. die Linie $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konstant}$, Fussn. 78), sowie von der $\mathfrak{F}(\text{III})$ -Linie (in Nr. 14c angegeben).

104) Die punktierte Linie in Fig. 4 hat keinen andern Zweck, als die allgemeine Gestaltung der Fläche näher zu verdeutlichen.

geworden (Nr. 6b), seit *van der Waals* [b] gelehrt hat dieselben auf die Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen für koexistierende Phasen von Gemischen, zunächst binärer Gemische, anzuwenden (Nr. 66a).

b) Weist eine Tangentialfläche eine Falte auf, so kann man ihr als *Primitivfläche* ¹⁰⁵⁾ eine *abgeleitete* oder *derivirte Fläche* ¹⁰⁶⁾ in folgender Weise zuordnen. Während die Primitivfläche sich ausschliesslich auf sämtliche homogenen Zustände, welche sämtlichen homogenen Existenzgebieten des dargestellten Stoffes angehören, bezieht, stellt die abgeleitete Fläche dagegen die sämtlichen stabilen heterogenen Gleichgewichte in gesättigtem Komplexen koexistierender Phasen, welche sich den homogenen anschliessen, dar; sie besteht also aus den zwei und mehrphasischen Blättern (Nr. 8d), welche die Falten überdecken. Die *Fläche der zerstreuten Energie* ¹⁰⁷⁾ beschränkt sich auf die Teile der Primitivfläche, welche sich als absolut stabile ergeben, und nimmt dabei weiter die Teile der abgeleiteten Fläche, die absolut stabilen Gleichgewichten entsprechen, auf ¹⁰⁸⁾ ¹⁰⁹⁾.

c) Da die Berührungsebene an die koexistierenden Phasen (α' , β') und (α'' , β'') auf einer \mathfrak{F} , α , β -Tangentialfläche sich bei dem Weiterrollen über

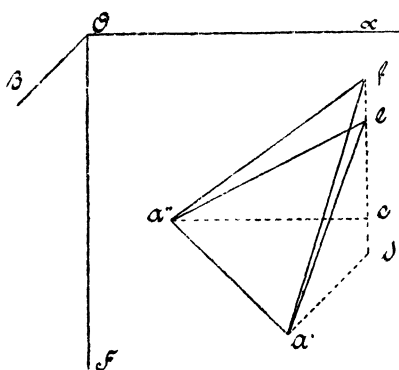


Fig. 3.

105) Manchmal hat man dazu Teile zu rechnen, die nach allen oder einigen Seiten in der $+\mathfrak{F}$ -Richtung so schnell abfallen, dass man sie einfachheitshalber als isolierte Punkte oder Linien (Spitzen oder Kanten) behandeln kann. So z. B. Teile, welche festen Zuständen mit unveränderlichen $x \dots$ entsprechen (vergl. Nr. 75a und Fussn. 881).

106) J. W. Gibbs [b] p. 385.

107) J. W. Gibbs [b] p. 398, [c] p. 178. Sie wird (in einer von Fussn. 78 abweichenden Weise) Fläche der zerstreuten Energie genannt, weil sie Zustände darstellt, in denen die Energiezerstreuung (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 15), in so weit es innere Prozesse betrifft, zu Ende geführt ist. Dieses alles wird in Nr. 60 durch Figuren für den speziellen Fall der Gibbs'schen U , S , V -Fläche näher erläutert.

108) Hierbei fallen auch die den *relativ-stabilen neutralen* Gleichgewichten entsprechenden Teile aus. Die Konstruktion folgt gleich aus der Definition Nr. 10a. Man hat 1. an der Primitivfläche [mit zugehörigen Spitzen und Kanten ¹⁰⁹⁾] alle mehrfachen Berührungsebenen zu legen und die zugehörigen Drei- und Vielecke zu konstruieren, jede dieser Ebenen von jeder Seite der erwähnten Drei- und Vielecke anfangend, über die Primitivfläche unter zweipunktiger Berührung fortrollen zu lassen, bis entweder die Ränder der Fläche oder ∞ erreicht sind, oder eine dritte oder mehrfache Berührung entsteht, oder endlich auch die beiden Berührungspunkte in einem

die Falte um die Isophase dreht, folgt nach Fig. 3 unmittelbar ¹¹⁰⁾, dass

$$(\alpha' - \alpha'') d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = - (\beta' - \beta'') d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \beta}. \quad (2)$$

Ein spezieller Fall dieser Gleichung ist die *Clapeyron-Clausius'sche* (siehe Nr. 61) ¹¹¹⁾.

12. Faltenpunkte. α) Ein kritischer Punkt (Nr. 9b) ist auf den Tangentialflächen ein *Faltenpunkt* (Beisp.

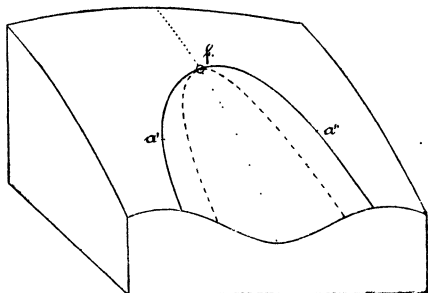


Fig. 4.

Nr. 60, 67a) ¹¹²⁾. Für die rein mathematische Behandlung dieser Punkte verweisen wir auf die Arbeit von *Korteweg* [a]. Von den beiden dort angegebenen Arten kommt für die abgeleitete Fläche nur die erste in Betracht.

Fig. 4 gibt die Abbildung einer von einem Faltenpunkte dieser

Art abgeschlossenen Falte (Nr. 60, 66, 68a). a' und a'' sind *Konnoden* ⁹⁶⁾, die zusammengehörenden Berührungspunkte der Fläche mit einer zwei-

einigen Punkt der Fläche zusammenkommen, 2. zu untersuchen, ob noch weitere zweifache Berührungsebenen anzubringen sind, und diese abzurollen, 3. die Teile mit grösserem \mathfrak{F} den entsprechenden mit kleinerem \mathfrak{F} gegenüber fortzulassen.

109) Es lassen sich diese Definitionen leicht auf die thermodynamischen Flächen im Allgemeinen übertragen, wobei allerdings die derivirte Fläche zu Linien zusammenfallen kann (vergl. Nr. 14c).

110) In Fig. 3 ist df die der \mathfrak{F} -Achse parallele Gerade, welche die von den Konnoden a' (α', β') und a'' (α'', β'') ausgehenden der β -, bzw. α -Achse parallele Geraden schneidet, $a'a'e$ und $a'a''f$ die zwei Berührungsebenen. Aus

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = - \frac{ef}{a''c} = - \frac{ef}{\alpha' - \alpha''}, \quad d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \beta} = \frac{ef}{a'd} = \frac{ef}{\beta' - \beta''}$$

folgt Gl. (2).

Für die analytische Ableitung hat man die Gleichung der Berührungsebene im Punkte (α', β') zu bilden, die zugleich durch (α'', β'') hindurchgeht, und die Bedingung dafür anzuschreiben, dass auch die benachbarte Berührungsebene durch dieselben Punkte (α', β'), (α'', β'') hindurchgeht.

111) Ein anderer Fall ist die wichtige *van der Waals'sche* Gl. A [b] p. 13 für binäre Mischungen [Nr. 67a Gl. (114)]. Fig. 3 gibt *Gibbs* [b] p. 387 für die *Clapeyron-Clausius'sche* Gleichung.

112) Von *D. J. Korteweg* [a] definiert als den Punkt, wo bei dem Fortrollen einer zweifach berührenden Ebene auf der Fläche die zwei Berührungspunkte zum Zusammenfallen kommen. Schon von *Gibbs* [b] p. 395 wurde darauf gewiesen, dass diese Punkte die kritischen Punkte bei einem einkomponentigen Stoff bezeichnen. *Maxwell* [a] p. 205 nannte sie auf Vorschlag von *Cayley tacnodal points* (vergl. Enc. III C 4, Art. *Berzolari*, Nr. 2 und Fussn. 11).

(bzw. mehr-)fach tangirenden Ebene. Die Gesamtheit der Punkte a', a'' bildet die *Konnodalkurve* oder *Konnodale* ¹¹³). Im Faltenpunkte f berühren sich die Konnodalkurve und die Spinodalkurve (vergl. Fussn. 103).

b) Ausser den einfachen Faltenpunkten bespricht Korteweg [a] und [b] die Ausnahmepunkte erster Ordnung ¹¹⁴). Unter diesen sind für die abgeleitete Fläche nur die beiden Arten der *homogenen Doppelfaltenpunkte* von Bedeutung ¹¹⁵).

Dieselben unterscheiden sich durch die Art, in welcher man sie bei der Veränderung der Fläche entstanden denken kann. Das Auftreten eines *homogenen Doppelfaltenpunktes der ersten Art* auf einer veränderlichen Fläche bedingt das Entstehen oder Verschwinden einer von zwei Faltenpunkten abgeschlossenen Falte (Fig. 5) ¹¹⁶), das eines *homogenen Doppelfaltenpunktes zweiter Art* dahingegen das

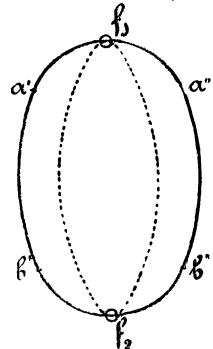


Fig. 5.

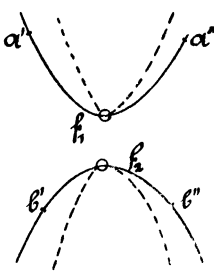


Fig. 6.

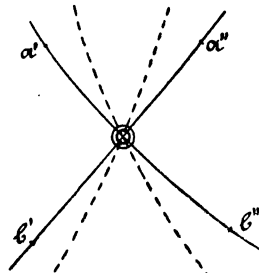


Fig. 7.

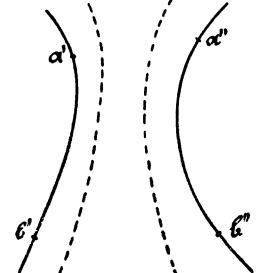


Fig. 8.

Zusammenfliessen zweier Falten oder die Teilung einer Falte, wie das durch die Figuren 6—8 oder 8—6 verdeutlicht wird, welche Figuren

113) Van der Waals nennt sie meistens *Binodale*.

114) Ausnahmepunkte (oder im Allgemeinen Ausnahmesingularitäten) erster Ordnung nennt Korteweg solche, deren Auftreten auf einer Fläche, deren Gleichung veränderliche Parameter enthält, nur eine einzige Bedingung zwischen diesen Parametern fordert.

115) Die Betrachtung *heterogener Doppelfaltenpunkte*, die im nicht absolut stabilen Teil der Primitivfläche auftreten, kann dazu dienen, um das Verhalten der Falten bei sich änderndem Parameter (z.B. T der van der Waals'schen $\mathfrak{F}_{v,T\omega}$, v , x -Fläche), insbesondere das Auftreten *zusammengesetzter Falten*, besser verständlich zu machen (vergl. Fussn. 122): van der Waals [e] März 1907, p. 841 u. f., Mai 1907, p. 20 (vergl. Nr. 68c).

116) f_1 und f_2 sind die Faltenpunkte der neuentstandenen Falten; a' und a'' , b' und b'' zusammengehörige Konnoden, die gebrochene Linie gibt die Spinodalkurve, im Innern dieser Kurve ist die Fläche negativ gekrümmt. Vergl. Nr. 68c.

sich auf die Gestaltung der Fläche vor, während und nach dem Auftreten eines solchen Doppelfaltenpunktes beziehen ¹¹⁷⁾ ¹¹⁸⁾.

13. Faltentheoretische Betrachtungen. a) Korteweg [b] ¹¹⁹⁾ teilt die Falten ¹²⁰⁾ in drei Arten, von welchen aber nur zwei, die *geschlossenen Falten* (Fig. 5) und die ungeschlossenen *Ringfalten* (Fig. 9) ¹²¹⁾, für die

117) Wenn f_1 und f_2 derselben Falte angehören, entsteht eine Ringfalte (Nr. 13, Fig. 9).

118) Wie man sieht, kann in Fig. 8 ein ungestörtes Fortrollen der zweifachen Berührungsebene von dem Konnodenpaar (a', a'') zu dem Konnodenpaar (b', b'') stattfinden d. h. die koexistierenden Phasen (a', a'') können unter den Bedingungen, welche für jeden Punkt der Fläche erfüllt sein müssen (also für die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{VTX} , V , X -Fläche bei konstanter Temperatur, bei der *Gibbs'schen* \mathfrak{F}_{pTXY} , X , Y -Fläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck), allmählich in die Phasen (b', b'') ohne Unterbrechung der Heterogenität übergehen, was bei Fig. 6 unmöglich ist. Das erste experimentelle Beispiel bei *Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 16 (1895), vergl. Nr. 67b.

119) In dieser Arbeit behandelt Korteweg alle solche Ausnahmerecheinungen [die Knotenpunkte, ohne Bedeutung für die Thermodynamik, später: Nieuw Archief voor Wisk. 18 (1894), p. 153] erster Ordnung, welche auf das Entstehen und Verschwinden, auf das Verhalten der Falten im Allgemeinen und der thermodynamisch wichtigen vielfachen Berührungsebenen einer veränderlichen Fläche (z.B. der *van der Waals'schen* \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche mit T) Einfluss haben können, insoweit nämlich als eine solche Fläche als eine punktallgemeine Fläche betrachtet werden kann. Dabei ist nun zu bemerken, dass dieses nicht bei allen *Gibbs'schen* Tangentialflächen der Fall ist. Wohl bei der *van der Waals'schen* \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche, nicht aber bei der *Gibbs'schen* \mathfrak{F}_{pTxy} , x , y -Fläche. Infolge dessen können, wie uns vom Autor freundlichst mitgeteilt wurde, bei dieser letzteren Singularitäten sowie Ausnahmesingularitäten erster Ordnung auftreten, welche bei Korteweg [b] nicht angegeben sind; so z. B. können die zwei Seiten einer Falte sich zu durchschneiden anfangen, sodass unter Bildung von zwei Kehrkanten eine *dreiblättrige Falte* (*van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 560) entsteht, oder es können zwei Blätter sich zu berühren anfangen (ohne einen kegelförmigen Knotenpunkt zu bilden), um bei weiterer Änderung der Parameter sich zu schneiden, wobei eine Ringfalte entstehen kann (vergl. *Gibbs* [c] p. 184, *van der Waals* [e] März 1902, p. 673), und das Alles ohne Auftreten von Singularitäten höherer Ordnung.

120) Die mathematische Definition einer Falte ist nicht ohne Schwierigkeit. Der übliche Begriff muss verallgemeinert und verschärft werden. Siehe Korteweg [a] p. 95. Als lehrreiches Beispiel gibt derselbe da den Fall von drei Kugeln; diesem könnte man den eines oder mehrerer Toroide an die Seite stellen. Nach Korteweg vergegenwärtigt jeder Zweig der Konnodalkurve, der sich wie in Fig. 5 verhält, eine geschlossene, jedes Paar wie in Fig. 9 (vergl. Fussn. 121) eine Ringfalte, die weitere Gestalt der Fläche möge dann sein wie sie wolle.

121) Hier sind a', a'' ; b', b'' ; c', c'' ; d', d'' Konnodenpaare; die doppelt berührende Ebene kehrt zuletzt in ihre ursprüngliche Lage zurück. Wenn die doppelt berührende Ebene von a' nach $b' d'$, und von a'' nach $b'' d''$ rollte, hätte man zwei geschlossene Falten.

abgeleitete Fläche in Betracht kommen. Daneben kann es selbstverständlich auch vorkommen, dass eine Falte, ohne sich zu schliessen, nach ∞ geht oder die Ränder der Fläche erreicht.

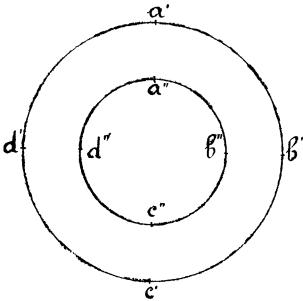


Fig. 9.

Von den Ausnahmeerscheinungen erster Ordnung erwähnen wir nur solche, die sich auf der Fläche der zerstreuten Energie (Nr. 11b) abspielen, weil sie die einzigen sind, die zur Bildung stabiler oder neutraler Zustände Veranlassung geben können¹²²⁾.

Von diesen verdeutlichen wir durch die Fig. 10—12 die Entstehung eines dreiphasischen Dreiecks dadurch, dass der Faltenpunkt f einer ersten Falte (a', a'') die Konnodalkurve (b', b'') (c', c'') einer zweiten Falte erreicht¹²³⁾. In Fig. 12 sind die Konnodalkurven streckenweise auf das metastabile und labile Gebiet übergetreten. Diese Teile sind punktirt¹²⁴⁾.

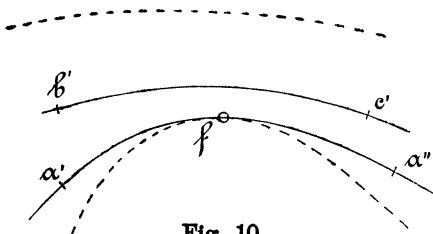
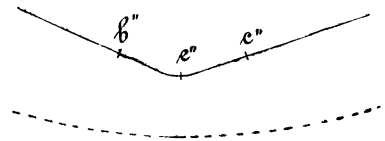
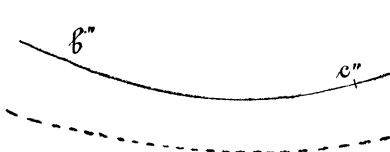


Fig. 10.

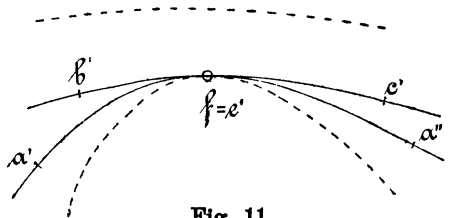


Fig. 11.

122) Dabei ist aber zu erwähnen, dass Ereignisse, die sich im metastabilen oder labilen Teil der Primitivfläche abgespielt haben, späterhin, d. h. bei fortgesetzter Änderung der Parameter, ihren Einfluss auf den stabilen Teilen fühlbar machen können (so z. B. beim Übergang von einer *Seitenfalte* in eine *Hauptfalte*, Nr. 68a, und umgekehrt, Korteweg [b] p. 315, van der Waals [e] März 1905, p. 625). Vergl. Fussn. 115.

123) Ausnahmeerscheinung 1er Ordnung, denn die Fig. 11 fordert zu ihrer Entstehung nur, dass die Berührungsebene des Faltenpunktes eine zweite Berührung mit der Fläche bekommt (im Punkt e'' der Figur).

124) Weiteres für dreiphasische Gebiete Gibbs [c] p. 181—182, Korteweg [b] p. 313—314, für das Auftreten einer vierfachen Berührungsebene Gibbs [c] p. 185—188 (dort vollständiger als Korteweg [b]).

Die Figur 12 erläutert zugleich den Satz, dass die Rückkehrpunkte

(hier g'' , h'') der einen Konnodalkurve $b'' e'' h'' g'' e'' c''$ korrespondieren mit den Schnittpunkten der anderen und der (hier gebrochen gezeichneten) Spinodalkurve ¹²⁵). Auf die Einzelheiten in dem Teile $e' h' g' e'$ wird in der Figur nicht eingegangen (ein Beispiel Nr. 68a).

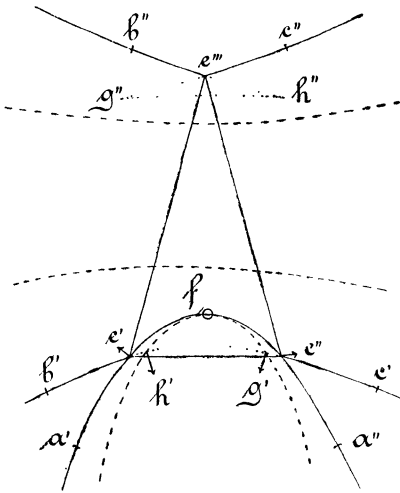


Fig. 12.

b) Van der Waals ¹²⁶) hat an seiner \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche gezeigt (vergl. Nr. 68c), wie aus dem Lauf der $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - und der $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien die Spinodalkurve als Ort der Berührungspunkte einer $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - mit einer $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linie, und damit das Verhalten der Falten

abzuleiten ist. Für die Konstruktion der Konnoden können dann die $\mathfrak{F}^{(III)}$ -Linien (Nr. 14c) dienen ¹²⁷) ¹²⁸).

14. Gibbs'sche Tangentialkurven und Doppelpunktskurven. a) Aus einer Tangentialfläche \mathfrak{F} , α , β lassen sich Kurven ableiten, welche man Gibbs'sche Tangentialkurven nennen kann, indem man auf der Fläche eine Berührungsebene mit der konstanten Neigung $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ rollen lässt, welche dann zu gleicher Zeit über die Kurve

125) Weiter erläutern die Figuren die von D. J. Korteweg und F. A. H. Schreinemakers, Amsterdam Akad. Versl. Nov. 1911 [vergl. auch J. P. Kuenen, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1911 = Leiden Comm. Suppl. Nr. 22a] abgeleiteten Sätze, dass bei der Berührung von zwei Konnodalen im Faltenpunkt der einen (f in Fig. 11) diese beiden ihre Krümmung in derselben Richtung haben (für eine numerische Beziehung zwischen diesen und der Krümmung der berührenden Spinodale vergl. den zitierten Art. von Korteweg und Schreinemakers), und dass die Projektionen der zwei in einem Eckpunkt des Dreiphasendreiecks sich schneidenden Konnodalen entweder beide in die Projektion des Dreiecks hineinlaufen (z. B. in e' Fig. 12) oder beide ausserhalb derselben bleiben (wie in e'' Fig. 12).

126) J. D. van der Waals [e] Febr.-Sept. 1907, Juni 1908-April 1909, Nov. 1911.

127) Figuren: H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 59a (1900), vergl. Nr. 66d, auch Nr. 68c.

128) Man kann aber auch das Maxwell'sche Kriterium der Gleichheit von Flächenräumen (Nr. 17b) anwenden auf eine $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linie in einem geradlinigen $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, α -Diagramm (van der Waals [e] Mai 1907, p. 20, Juni 1907, p. 149, vergl. Nr. 67c).

doppelter Krümmung $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$, oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ auf der Fläche rollt, und die Umhüllende der Spur dieser Ebene $\mathfrak{F}^{(I)} = \mathfrak{F} - \alpha \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ oder $\mathfrak{F}^{(II)} = \mathfrak{F} - \beta \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ auf der \mathfrak{F}, β - oder \mathfrak{F}, α -Koordinatenebene sucht (Beispiele das \mathfrak{F}_{vT} , v -Diagramm Nr. 60, das \mathfrak{F}_{sp} , s -Diagramm Fussn. 678). Die koexistierenden Phasen, welche als Konnoden auf der Fläche gefunden werden, sind ebenfalls die Berührungspunkte der Ebene mit der Kurve $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ ¹²⁹⁾; sie werden auch bestimmt durch die Berührungspunkte¹³⁰⁾ der an die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ - oder $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Kurve gezogenen Doppel- oder Mehrfachtangente¹³¹⁾. Ordnet man die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ -Kurven nach dem Werte von $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, die $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Kurven nach demjenigen von $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ als dritter rechtwinkligen Koordinate, so bekommt man zwei zu der Tangentialfläche gehörende aus Tangentialkurven in parallelen Ebenen gebaute Flächen, auf welchen die koexistierenden Phasen dadurch gefunden werden, dass man die der einen der Koordinatenebenen parallelen *Doppeltangenten* zieht (Beispiele die \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche und die \mathfrak{F}_{sp} , s, p -Fläche, Nr. 58b). Die mehrphasischen Drei- oder Vielecke reduzieren sich auf diesen Flächen immer zu einer Geraden. Das heterogene Blatt wird eine schiefe Regelfläche.

b) Die Bestimmung der koexistierenden Phasen ph' und ph'' durch die Doppeltangenten an die Tangentialkurven lässt sich allgemein schreiben¹³²⁾:

$$\int_{ph'}^{ph''} \left(\frac{\partial \left(\mathfrak{F}_{\alpha\beta} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} \right)}{\partial \beta} \right) \frac{d\beta = (\beta'' - \beta')}{\frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = \text{konst.}} \left[\frac{\partial \left(\mathfrak{F}_{\alpha\beta} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} \right)}{\partial \beta} \right] \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = \text{konst.} \Big|_{ph' = ph''} \quad (3)$$

c) Sucht man (vergl. Fig. 23) die Abschnitte

$$\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} \quad (4)$$

129) Sie können auf der $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche als Schattenkurven erzeugt werden durch Licht, welches der \mathfrak{F}, α - bzw. \mathfrak{F}, β -Ebene parallel und den Werten von $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ entsprechend geneigt ist.

130) Erstes Beispiel Gibbs [c] p. 178 (Fig. 1 ebenda). Auf die Konstruktion dieser Schlagschattenkurven führt Brunhes, Einleitung zu Gibbs [d], p. 9 die Notwendigkeit des Auftretens der Binome $\mathfrak{F} - \alpha \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ zurück (vergl. Fussn. 679).

131) Die Stabilität einer homogenen Phase wird dadurch bedingt, dass die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ - bzw. $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Linie nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} konvex gekrümmt ist (vergl. Nr. 10b).

132) Verallgemeinertes Maxwell'sches Kriterium. Siehe Nr. 61.

der Berührungsebene (für bestimmte $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$) an der \mathfrak{F} , α , β -Fläche auf der \mathfrak{F} -Achse, so sind die $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Linien ⁷¹⁾ im $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Diagramm und die $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien ⁷¹⁾ im $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Diagramm Linien, welche für koexistirende Phasen einen Doppelpunkt aufweisen, und die man *Gibbs'sche Doppelpunktskurven* nennen kann (Beispiel das \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm Fig. 28); die Doppelpunkte reihen sich zu doppelpointigen Grenzlinien $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha)$ oder $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\beta)$ aneinander ¹³³⁾.

II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand ¹³⁴⁾.

a) Die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*, *Historisches* und *Allgemeines*.

15. Untersuchungen über die Eigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten vor *Andrews* und *van der Waals*. Die Unterscheidung des gasförmigen und des tropfbar flüssigen Zustandes als zweier, obgleich durch das *Pascal'sche* Gesetz vereinter, dennoch wesentlich verschiedener, Aggregatzustände entstammt der Zeit, als der Unterschied zwischen den durch Druck wenig kompressibelen und durch Wärme wenig ausdehnbaren Flüssigkeiten und ihren gasigen Dämpfen, besonders aber zwischen ersteren und den Gasen, für welche die nach *Boyle* ¹³⁵⁾ und *Charles* ¹³⁶⁾

133) Dies entspricht der Eigenschaft, dass die $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - und die \mathfrak{F} , α , β -Fläche polarreziprok sind, sodass einer zweifachen Berührungsebene in der einen ein Doppelpunkt in der anderen entspricht (Nr. 59b).

Die heterogenen Blätter von $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ fallen zusammen zu Schnittlinien von den homogenen.

Der Spinodalen in \mathfrak{F} , α , β entspricht eine Kehrkante in $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$, einem Faltenpunkt auf der \mathfrak{F} -Fläche der Endpunkt einer Schnittlinie von zwei Blättern von $\mathfrak{F}^{(III)}$, vergl. Nr. 61, einem isophasischen Dreieck in \mathfrak{F} der Schnittpunkt dreier stabiler Blätter, zugleich von drei Schnittlinien von $\mathfrak{F}^{(III)}$ (vergl. Nr. 71b und 72a). Beispiel die \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche Nr. 58c, vergl. auch Fig. 29.

134) Wir behandeln bis Nr. 25 nur einkomponentige Stoffe. Auch beschränken wir uns hier auf normale Stoffe (siehe Nr. 35). Für assoziierte Stoffe vergl. Nr. 35c. 135) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 64.

136) Siehe Enc. V 3, Art. *Amontons*, Paris. Mém. de l'Acad. 1699 (éd. Amsterdam 1706) p. 154 und 1702 (éd. Amsterdam 1707), p. 204, sprach schon auf Grund seiner Messungen für Luft den Satz aus, dass die Druckzunahme durch „denselben Wärmegrad“ bei konstantem Volumen unabhängig ist vom Anfangsvolumen, aber proportional mit dem Anfangsdruck. *J. Dalton*, Manchester memoirs, vol. 5, part 2 (London 1802), p. 595; *Gilb. Ann. Phys.* 12 (1803), p. 310 und *Gay-Lussac*, Ann. de chim. 43 (1802), p. 137; *Gilb. Ann. Phys.* 12 (1803), p. 257, fanden fast gleichzeitig und unabhängig von einander, dass die verschiedenen Gase sich bei konstantem Volumen alle pro Grad gleich viel ausdehnen. Nach *Gay-Lussac*,

genannten idealen Gasgesetze ¹³⁷⁾ aufgestellt waren, ein grundsätzlicher schien. Dieser Gegensatz ist mehr und mehr verwischt durch drei Gruppen hauptsächlich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts gesammelter experimenteller Ergebnisse.

Zunächst durch die Versuche über die Eigenschaften der Flüssigkeiten, welche unter höherem Druck als dem atmosphärischen zum Sieden gebracht werden. Diese fanden einen vorläufigen Abschluss, als *Cagniard de la Tour* ¹³⁸⁾ den nach ihm benannten *Cagniard de la Tour'schen Zustand* kennen lehrte, bei dem die Dichte der stark erhitzten Flüssigkeit (z. B. Äthyläther) bis zu der des gesättigten aber jedenfalls noch gasförmig zu nennenden Dampfes abnimmt und ihr Ausdehnungskoeffizient und ihre Kompressibilität sogar grösser als die eines gewöhnlichen Gases werden.

Weiter durch das *Verflüssigen mittels Druck* von Stoffen, die man vorher nur als Gase kannte, so zuerst des Ammoniaks durch *van Marum* ¹³⁹⁾, dann des Chlors unter dem eigenen Entwicklungsdruck im geschlossenen Gefäss durch *Faraday* ¹⁴⁰⁾ und der Kohlensäure in grossen Mengen nach demselben Prozess durch *Thilorier* ¹⁴¹⁾, dann wieder in der zweiten *Faraday'schen* Versuchsreihe ¹⁴²⁾ das *Verflüssigen durch Abkühlung* mittels der nunmehr zur Verfügung stehenden festen Kohlensäure von fast allen damals zugänglichen Gasen, sodass nur noch H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO , CH_4 (und Luft) als „permanent“ im Gegensatz zu jenen „koerzibelen“ Gasen sich den vereinten Angriffen von Druck und damals erreichbarer Abkühlung entziehen konnten. Insbesondere war dabei die Beobachtung wichtig, dass verflüssigte Gase unter Umständen grosse Ausdehnbarkeit ¹⁴³⁾ und Kompressibilität ¹⁴³⁾ sowie den *Cagniard de la Tour'schen* Zustand zeigten ¹⁴⁴⁾.

Ann. de chim. l. c. p. 157 hatte *Charles* schon 15 Jahre früher dieses Gesetz gefunden, aber es nie veröffentlicht.

137) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

138) *Cagniard de la Tour*. Ann. chim. phys. 21 (1822), p. 127 u. 178.

139) *M. van Marum*. Description de quelques appareils chimiques nouveaux ou perfectionnés de la Fondation Teylerienne et des expériences faites avec ces appareils. Haarlem, 1798; Gilb. Ann. Phys. 1 (1799), p. 145.

140) *M. Faraday*. London Phil. Trans. 1823, p. 160 u. 189.

141) *Thilorier*. Ann. chim. phys. 60 (1835), p. 427 u. 432.

142) *M. Faraday*. London Phil. Trans. 1845, p. 155. Für die Vorgeschichte dieser Methode vergl. weiter z. B. *W. L. Hardin*, Liquefaction of Gases, Newyork 1899.

143) *J. Natterer*. Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351.

144) Am auffallendsten wird dieser Zustand in jenen an beiden Seiten zugeschmol-

Die dritte Gruppe der oben genannten Ergebnisse betrifft die Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz. Insbesondere zeigten die Versuche *Natterer's*¹⁴⁵⁾, dass unter einem Druck von 3600 Atm zusammengepresste Gase nur noch sehr wenig kompressibel sind, die genauen Messungen *Regnault's*¹⁴⁶⁾ bewiesen andererseits, dass die „*unvollkommenen*“ Gase, also mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs¹⁴⁷⁾ auch alle „*permanenten*“ Gase, bei gewöhnlichen Drucken eine grössere Kompressibilität zeigen, als das *Boyle'sche* Gesetz erfordert, und in dieser Beziehung der verdichtbaren Kohlensäure verwandt sind¹⁴⁸⁾.

16. *Andrews' p, V*-Diagramm der Isothermen von CO_2 , kritischer Punkt Liquid-Gas. a) Die drei in voriger Nr. geschilderten Richtungen der Forschung wurden vereint durch die bis auf weite Grenzen von Temperatur und Druck ausgedehnten Messungen von *Andrews* [a, b] an Kohlensäure. Dieselben erlaubten ihm ein einziges, alle die erforschten Erscheinungen umfassendes lichtvolles Diagramm zu konstruieren, welches, wie aus dieser und folgender Nr. hervorgehen wird, für die Aufklärung der Beziehungen von Flüssigkeiten und Gasen eine grosse Bedeutung gehabt hat (vergl. Nr. 6b).

b) In dem *Andrews'schen* Diagramm Fig. 13¹⁴⁹⁾ (siehe auch Fig. 14)

zenen gläsernen, mit einer Teilung versehenen Röhren, welche teilweise mit Flüssigkeit oder verflüssigtem Gas gefüllt sind, zur Anschauung gebracht, die öfters (besonders in Frankreich) nach *Natterer*, besser aber nach *Cagniard de la Tour* benannt werden. So weit Ref. bekannt, hat *Natterer* nicht mit solchen Röhren gearbeitet.

145) *J. Natterer*. Ann. Phys. Chem. 62 (1844), p. 132; Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351; 6 (1851), p. 557; 12 (1854), p. 199.

146) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. de France 21 (1847).

147) *Regnault* sagt l. c. Fussn. 146 p. 402 von diesem abnormen Verhalten des Wasserstoffs, vielleicht ironisch über den Begriff »vollkommene Gase« (vergl. *van der Waals*, [a] p. 80): „Si la loi de Mariotte était l'expression mathématique de l'état gazeux parfait, le gaz hydrogène constituerait un *fluide élastique plus que parfait*“. Zu derselben Klasse gehören die damals nicht bekannten Gase Helium¹⁴⁴⁾ und Neon.

148) Eine vierte Gruppe, die Versuche von *Kelvin* und *Joule* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23 und diesen Art. Nr. 90) — welche zeigen, dass die Energie der Gase mit wachsendem Volumen zunimmt — ist erst von *van der Waals* zur näheren Begründung der Annahme anziehender Kräfte zwischen Gasmolekülen in seiner Theorie der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes herangezogen.

149) *Th. Andrews* [a] p. 583. Für die Herleitung der Drucke aus den *Andrews'schen* Ablesungen des Luftmanometers vergl. *C. G. Knott*, Nature 78 (1908) p. 262, Edinb. Proc. Roy. Soc. 30 (1909) p. 1 (mit Angabe der *Ostwald's* Klassiker Nr. 132, p. 79 Anmerkung 5 angeführten Korrektion).

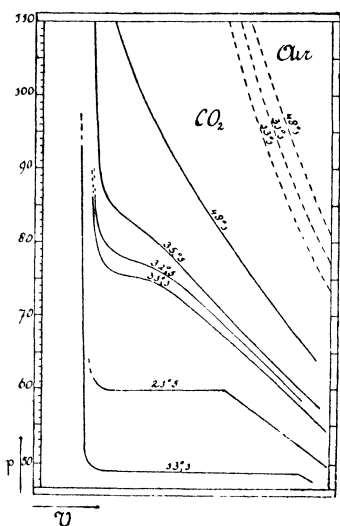


Fig. 13.

der Flüssigkeitsseite aus in den Zustand der mit gesättigtem Dampf koexistierenden (siehe Nr. 7a) *gesättigten Flüssigkeit*, *a, f* (Fig. 14).

Die Isophase (Nr. 8c), zugleich heterogene Isotherme ⁸⁴⁾ und heterogene Isobare (Nr. 8b), welche hier die isotherme Kondensation oder Verdampfung andeutet, z.B. *fg*, ist (Nr. 8d) eine horizontale Gerade ¹⁵⁰⁾. Jeder Punkt, z.B. *s*, dieser Linie entspricht (Nr. 8d) je einer Gewichtsmenge der beiden homogen aequilibrirten Phasen Flüssigkeit und Dampf bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die im Verhältnis *gs* zu *fs* (Nr. 8d) auf die beiden Phasen verteilt ist ¹⁵¹⁾; der einzelne Punkt stellt

¹⁵⁰⁾ Die kleinen Abweichungen im Andrews'schen Diagramm können auf kleine, wirklich konstatierte Beimischungen bei der Kohlensäure zurückgeführt werden.

Wenn ein reiner Stoff mit einer geringen Quantität (Nr. 67e) einer einkomponentigen Beimischung verunreinigt ist, so ist die Isophase ein Zweig einer gleichseitigen Hyperbel (für den Fall, dass die Beimischung bei der Temperatur der Isophase ein Gas ist, bewiesen von *Kuener* [c] p. 36), dessen eine Asymptote die Isophase des reinen Stoffes bildet; falls die Beimischung sehr viel flüchtiger oder sehr viel weniger flüchtig ist als die Hauptkomponente, fällt der Mittelpunkt der Hyperbel in den Flüssigkeits- bzw. Dampf-Endpunkt der Isophase des reinen Stoffes, was also im ersten Fall eine Abrundung der Isophase an der Flüssigkeits-, im zweiten an der Dampfseite ergibt (vergl. Nr. 67e). Die Form der Isophase im Andrews'schen Diagramm (Fig. 13) weist also auf eine flüchtige Beimischung (Luft).

¹⁵¹⁾ Vergl. Nr. 7a. Zu bemerken ist, dass diese Phasen nicht in unmittelbarer Berührung koexistieren können, sondern nur vermittelt der Mitwirkung der (unendlich vielen) Schichten in nicht homogen aequilibrirten Phasen der Kapillarschicht,

auf diese Weise den gemeinschaftlichen Druck und die Summe der Volumina dieser beiden Teile in stabil koexistierenden Phasen ¹⁵²⁾ dar.

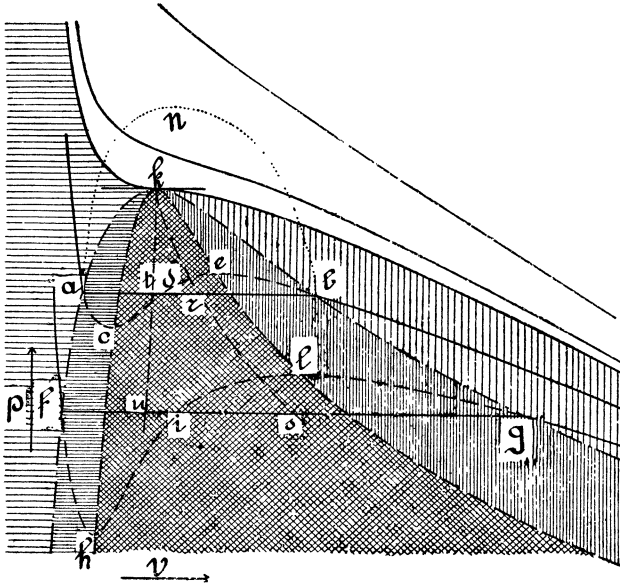


Fig. 14.

welche, wenn die Dicke der Kapillarschicht den molekularen Dimensionen gegenüber gross ist, was freilich nur in der unmittelbaren Nähe des kritischen Zustandes der Fall ist, den Zuständen $a c d e b$ (Nr. 17a, vergl. Fussn. 176) entsprechen (vergl. *van der Waals* [c], vergl. auch Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 17). Auf Grund der statischen Kapillaritätstheorie wurde etwas derartiges vermutet von *J. Thomson* [a] p. 7.

¹⁵²⁾ Vergl. Nr. 8d. Die *Isopsychren* [*Mathias*, J. de phys. (3) 9 (1900), p. 479, nennt dieselben *Linien konstanten Titors*] verbinden im heterogenen Blatt den Punkt k mit den Punkten r, s , welche die Linien ab, fg in gleichem Verhältnis teilen und einem selben Verhältnis der Mengen beider Phasen im heterogenen Gleichgewicht entsprechen [*Raveau*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461]. Die *Linien konstanter Volumenteilung* ktu vereinen die Punkte t, u , mit konstantem Verhältnis der Volumina der koexistierenden Phasen [*Amagat*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 288]. Die in Fig. 14 gezeichneten $kr s$ und ktu entsprechen beide dem Verhältnis 1 (*Amagat* l. c. findet diese Linie konstanter Volumenteilung bis $0,9T_k$ fast geradlinig), berühren einander in k (*Mathias* l. c.) und enden, vorausgesetzt, dass die beiden Zweige der Grenzlinie in k ohne Unstetigkeit der Krümmung in einander übergehen (vergl. Fussn. 155), daselbst unter endlichem Winkel mit der Grenzlinie [vergl. *Raveau* l. c.; Gl. (156) Nr. 86b gibt für dy/dt längs $kr s$ oder ktu 0,928 bei $t = 1$]. Für jedes andere Verhältnis enden die betreffenden Linien in k mit horizontaler Tangente. Vergl. auch *van der Waals* [d] p. 98 u. f., wo der Ort der Minimalvolumina und der Ort der Inflexionspunkte der Isopsychren diskutiert werden.

Die Linien gk und fk , zu welchen ¹⁵³) die bei einer Temperatur koexistierenden Zustände f, g und a, b sich bei verschiedenen Temperaturen jederseits an einander schliessen, sind der Flüssigkeits- und der Dampfzweig der *Grenzzlinie* ¹⁵⁴) *Liquid-Gas* (Nr. 7a), die sich im Punkte k begegnen, welcher den *Cagniard de la Tour*'schen Zustand vorstellt ¹⁵⁵). Die Isotherme hat hier einen Inflexionspunkt (vergl. Nr. 18b) mit einer der V -Achse parallelen Tangente, es gehört hierzu eine bestimmte Temperatur, die *kritische Temperatur* ¹⁵⁶) T_k , und ein bestimmter Druck, der *kritische Druck* p_k . Nach *Andrews* und *van der Waals* definiren diese beiden Grössen einen bestimmten Zustand (vergl. Nr. 24), den man kurzweg den *kritischen* nennt (Nr. 9b). Wenn nötig, wird der jetzt betrachtete Zustand schärfer angedeutet als *kritischer Punkt Liquid-Gas*. Die kritische Temperatur hat noch diese gleich von *Andrews* betonte Bedeutung, dass man unter dieselbe hinabgehen muss, um ein Gas *kondensiren* zu können (vergl. Nr. 20).

c) In Fig. 14 sind zu dem *Andrews*'schen Diagramm noch die von *J. Thomson* [a] gezogenen gestrichelten Linien $acdeb$ und $fhilg$ aufgenommen, über welche folgende Nr. näheres bringt. *Thomson* liess dadurch noch deutlicher hervortreten, dass die Isothermen eine einheitliche Schaar von Linien mit der Temperatur als Parameter bilden (vergl. Fussn. 812) und dass die Eigenschaften der Flüssigkeit in die des Gases stetig übergehen.

17. Die Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes. Ableitung der heterogenen Gleichgewichte aus den homogenen. a) Wenn man die Zustände auf einer die Endpunkte a, b einer heterogenen Isotherme in dem *Andrews*'schen Diagramm (Fig. 14) verbindenden, ganz ausserhalb der Grenzzlinie verlaufenden Kurve anb in dem einen oder andern Sinn durchläuft, so wird ein Flüssigkeitszustand a durch eine Reihe von Zuständen hindurch, welche mit der

153) Wir bedienen uns weiter dieser schematischen Figur, statt der *Andrews*'schen.

154) *Van der Waals* [a] p. 135. *Sättigungskurve* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24).

155) Wir übergehen hier die (teilweise unklaren, teilweise widerrufenen) Vorstellungen von *J. Jamin*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1448; 97 (1883), p. 10; *J. de phys.* (2) 2 (1883), p. 389; *H. Pellat*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 225; *R. v. Hirsch*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 456, 837, vergl. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 655, die eine Änderung des Diagrammes bei k bedingen würden. Vergl. *J. P. Kuenen* [c] p. 53, 54. Vergl. weiter Nr. 24 und 50.

156) Von *Mendelejeff* [siehe z. B. Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 618] *absolute Siedetemperatur* genannt.

Temperatur sich kontinuierlich deformierenden Isothermen oder Isothermentellen angehören, in einen Gaszustand b kontinuierlich übergeführt oder umgekehrt, während dies entlang der heterogenen Isotherme mit Spaltung in zwei verschiedenen Phasen stattfindet. In diesem Sinne besteht nach *Andrews* Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes ¹⁵⁷⁾ ¹⁵⁸⁾. Tiefer geht die Auffassung von *van der Waals*, welche in der Schrift „die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ [a] niedergelegt ist. In derselben wird die kinetische Theorie des gasförmigen und des flüssigen Aggregatzustandes auf gemeinsamer Grundlage entwickelt. Die Moleküle der Gase und der Flüssigkeiten werden als dieselben (Nr. 23; vergl. auch Nr. 73a), und zwar als vollkommen elastische harte Kugeln betrachtet; für die Anziehungen, welche mit den Zusammenstößen der raumerfüllenden Moleküle die Abweichungen vom *Boyle-Charles*'schen Gesetz im Gaszustand und bei der Verflüssigung bewirken, werden keine andere Kräfte herangezogen als die, welche schon in der Kapillaritätstheorie (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 13) angenommen werden müssen. Es ergibt sich (Nr. 18) eine kontinuierliche Folge von mit der Natur des Stoffes verträglichen Gleichgewichtszuständen, durch welche hindurch die Flüssigkeit bei gleich bleibender Temperatur in Gas übergeführt werden kann. Diese vereinen den Flüssigkeits- und den Dampfzweig einer Isotherme wie in der Zeichnung von *J. Thomson* [a] durch ein Kurvenstück $a c d e b$ (Fig. 14), welches also durch die Theorie von *van der Waals* die von *J. Thomson* (vergl. Fussn. 151) vermutete physikalische Bedeutung erlangt ¹⁵⁹⁾.

157) Einwände gegen diese Auffassung sind nicht gemacht worden (vergl. Nr. 23).

158) Während für die Grenzlinie die Unterscheidung zwischen Gas- oder Dampfzustand einerseits und Flüssigkeitszustand andererseits bei niedrigen Temperaturen durch ihre spezifischen Eigenschaften (Nr. 15), bei höheren Temperaturen durch das Prinzip der Kontinuität der Phase längs der Grenzlinie [*Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), *Keesom* *ibid.* Suppl. Nr. 18b (1907)] (vergl. Nr. 7a), nach welchem eine Änderung im Charakter der Phase auf einem kontinuierlichen Zweig einer Grenzlinie nur in einem kritischen Punkte stattfinden kann, festliegt, so muss man, wenn man dieselbe Unterscheidung auch für nicht einer Grenzlinie angehörende Zustände durchführen will (vergl. dagegen *Kuenen* [b] p. 67), diese durch eine kontinuierliche Reihe von homogenen stabilen Zuständen hindurch, bei der eine Änderung des Aggregatzustandes nicht anzunehmen ist, in erstere Zustände überzuführen suchen. Für einkomponentige Stoffe führt am zweckmässigsten isothermische Expansion oder Kompression zum Ziel, vergl. Fussn. 162. Für binäre Gemische siehe *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* l. c. (vergl. Fussn. 763).

159) Nach *G. Bakker*, *Phil. Mag.* (6) 15 (1908), p. 413, ist der Teil cde Ort der Minima der Kurven, die für verschiedene Krümmungen der Kapillarschicht das

Die durch letzteres Kurvenstück angegebenen Zustände sind nur teilweise stabil. Die Zustände $a-c$ und $e-b$ sind metastabil (vergl. Nr. 2a)¹⁶⁰. Was die labilen Zustände zwischen c und e betrifft, sowie alle andern nicht experimentell realisirten Zustände auf dem *homogenen Zweig der theoretischen Isotherme $a c d e b$* , der die metastabilen und labilen Zustände umfasst, siehe Fussn. 151.

b) Zur Zeit, als *van der Waals* den Zweig $a c d e b$ nach Nr. 18a zeichnete, war es noch nicht bekannt, dass dieser zu der Geraden $a b$ in einfacher Beziehung steht. Wir können hier aber vorgreifen, um gleich allgemein anzugeben, wie die Beziehung der heterogenen zu den homogenen Gleichgewichtszuständen abgeleitet wird.

Wendet man die Gleichung $\left(\int\right) dQ = 0$ und also $\left(\int\right) p dV = 0$ des isothermischen Kreisprozesses (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, 12) an auf den aus dem heterogenen und dem homogenen Zweig einer Isotherme gebildeten Zyklus, so ergibt sich die Gleichheit der Flächenräume $a c d = d e b$, also

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p d v + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0. \quad (5)$$

Die zu jeder Temperatur gehörende heterogene Isotherme kann nach diesem *Maxwell'schen Kriterium*¹⁶¹) in die Isotherme hinein gezeichnet

Mittel von den Drucken in der Kapillarschicht senkrecht und parallel derselben¹⁷⁶) längs einer die beiden koexistirenden homogenen Phasen verbindenden Linie als Funktion von v darstellen.

160) Vergl. Nr. 60. In der Tat sind Teile der Zweige ac und be verwirklicht: ac beim schon längst bekannten *Siedeverzug*, z. B. *L. Dufour*, Paris C. R. 53 (1861), p. 846, der in einem Oel-Chloroformgemisch schwebende Wassertropfen bei Atmosphärendruck bis 178°C erhitzen konnte. Dieser Siedeverzug kann bei isothermischer Druckvermindrung so weit gehen, dass, wie beim Haften von Quecksilber an der Spitze eines gut ausgekochten Barometers (vergl. Fussn. 797) und wohl am meisten ausgeprägt in den Versuchen von *Donny* [Ann. chim. phys. (3) 16 (1846), p. 167], und denen von *M. Berthelot* [Ann. chim. phys. (3) 30 (1850), p. 232], *Worthington* [London Phil. Trans. 183 (1893), p. 355], vergl. auch *J. Meyer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 743, der *Druck negativ* wird (für die höchste Temperatur, bei der noch negativer Druck auftreten kann, berechnete *van der Waals* [a] p. 109: $^{\circ}1_{82} T_k$). Der Teil be ist, wie schon *van der Waals* [a] p. 98 bemerkte, verwirklicht im Dampfraum über einer konvexen Flüssigkeitsschicht und mehr ausgedehnt im von *J. Thomson* [a] vermuteten und von *Coulier* [J. pharm. chim. (4) 22 (1875), p. 165 und 254] zuerst bei adiabatischer Expansion eines von Staub und Ionen (Nr. 88b) freien gesättigten Dampfes (vergl. Nr. 88c) beobachteten *übersättigten Dampfes*.

161) *J. C. Maxwell*. Nature 11 (1875), p. 357. Derselbe Satz wurde von *R. Clau-*

werden, was p_{koex} , v_{vap} und v_{liq} bestimmt. In Nr. 61 wird bewiesen, dass diesen Werten ein stabiles Gleichgewicht der koexistirenden Phasen unter dem *Koexistenzdruck*, p_{koex} , der *Maximalspannkraft* der gesättigten Dämpfe, entspricht.

c) Das mit den Kurvenstücken $a c d e b$ ergänzte *Andrews'sche* Diagramm Fig. 14 besteht aus zwei übereinander liegenden Blättern (Nr. 7a). Dieselben hängen längs $f a k b g$ zusammen; das eine Blatt, welches zu dem homogenen Gebiet gehört und in jedem Punkt einer homogenen Ausbreitung der Gewichtsmenge entspricht, wird durch $h c k e l$, die Stabilitätslinie (Nr. 7a), in das homogen stabile und das homogen labile Gebiet geteilt, das erstere wiederum durch die Grenzlinie (Nr. 7a) in das absolut stabile und das homogen metastabile Gebiet¹⁶²⁾. Das zweite, dem heterogenen Gebiet entsprechende Blatt wird nach der Seite der höheren Temperaturen von der Grenzlinie begrenzt.

Nicht dargestellt ist, wie das Diagramm nach Aussen einerseits durch die Existenzgrenze des Stoffes, andererseits durch den festen Aggregatzustand (vergl. Abschn. V) begrenzt wird.

18. Die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*. a) Sämtliche denkbaren homogenen fluiden Gleichgewichtszustände anzugeben, bezweckt die von *van der Waals* [a] auf Grund seiner kinetischen Theorie aufgestellte Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{\alpha_w}{v^2}\right)(v - b_w) = R_w T. \quad (6)$$

Dieselbe enthält, neben der Grösse R_w aus der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase (vergl. weiter unten)¹⁷⁴⁾ ¹⁶³⁾, zwei für jeden Stoff individuelle Grössen α_w und b_w , die zunächst konstant gesetzt

suis, Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337, noch einmal abgeleitet. Eine Ableitung auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen (vergl. Nr. 46) gab *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205.

162) Fussn. 158 entsprechend kann man definiren: Die Isotherme der kritischen Temperatur begrenzt das *Gasgebiet* nach der Seite der kleineren Temperaturen, weiter mit dem Flüssigkeitszweig der Stabilitätslinie das *Flüssigkeitsgebiet*, mit dem Dampfzweig derselben das *Dampfgebiet*. Die zwei metastabilen Gebiete entsprechen der *überhitzten Flüssigkeit* und dem *unterkühlten* oder *übersättigten Dampf* (siehe Fussn. 160). Jenseits (vergl. Nr. 16b) der Grenzlinie liegt das Gebiet der *ungesättigten Dämpfe* und der *komprimierten Flüssigkeiten*. Vergl. die verschiedenen schraffirten Teile der Fig. 14. Für die Definition von *Thiesen*, ZS. compr. u. fl. Gase 1 (1897), p. 86, und die Unterscheidung von *O. Lehmann*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 474, siehe *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, l. c. Fussn. 158. Die Definition *Boltzmann's* [b] p. 45 umfasst nicht die metastabilen Zustände. Für *Tumlriz* siehe Fussn. 688.

wurden ¹⁶³). Zur Kennzeichnung dieser wichtigen Grössen ¹⁶⁴) sei angeführt, dass *van der Waals* seine Gleichung ableitet (vergl. Nr. 17a), indem er das Virialgesetz ¹⁶⁵) anwendet auf das in stationärer Wärmebewegung befindliche System der Moleküle. Das Virial der Stosskräfte, welche vom Druck herühren, ist $\frac{3}{2} p v$. Zur Berechnung des Virials der inneren Anziehungskräfte ¹⁶⁶) werden diese ersetzt durch einen auf die Oberfläche ¹⁶⁷) wirkenden Molekulardruck ¹⁶⁸), den *van der Waals*'schen *Kohäsionsdruck* ¹⁶⁹) K_w , der berechnet wird, indem man die anziehenden Massen der Moleküle nach *Laplace* als ein homogenes Kontinuum durch das Volumen v verbreitet denkt. Derselbe ergibt sich dann als proportional dem Dichtigkeitsquadrat, und es wird $K_w = \frac{a_w}{v^2}$ gesetzt (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16).

Wenn die Moleküle materielle Punkte wären, so wäre das Virial dieser beiden Drucke zusammen einfach der gesamten lebendigen Kraft derselben $\frac{3}{2} R_w T$ (siehe unten) gleichzusetzen. Der Faktor $\frac{v}{v - b_w}$ wurde von *van der Waals* als Korrektionsfaktor der lebendigen Kraft eingeführt, um die Raumerfüllung der von *van der Waals* als harte

163) Für eine allgemeinere Auffassung vergl. c.

164) Zahlenwerte nach Gl. (9) berechnet siehe *Kohnstamm*, *Landolt-Börnstein* physik. chem. Tabellen (1905), p. 187. Vergl. auch Nr. 88c. Gl. (9) gibt zur Berechnung von b_{wN} [Gl. (7)] aus p_k und T_k eine Gleichung dritten Grades: *M. Altschul*, *ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 577, *Ph. A. Guye* und *L. Friderich*, *Arch. d. sc. phys. et. natur.* (4) 9 (1900), p. 505. Letztere geben zur bequemeren Rechnung auch eine Näherungsformel. Eine andere wird unter Heranziehung einer geometrischen Konstruktion abgeleitet von *E. Haentzschel*, *Ann. d. Phys.* (4) 16 (1905), p. 565. *J. P. Kuenen*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 189, hebt aber die auch von *G. van Rij*, *Diss. Amsterdam* 1908, p. 39, benutzte einfache Methode nachfolgender Approximationen als schnell zum Ziel führend hervor.

165) *R. Clausius*, *Ann. Phys. Chem.* 141 (1870), p. 124 (vergl. Enc. IV 1, Art. *Voss*, Nr. 48 und IV 2, Art. *Timerding*, Nr. 28).

166) *Boltzmann* [b] p. 2: *Waals*'sche Kohäsionskräfte.

167) Betrachtung einer Kapillarschicht von endlicher Dicke brachte *van der Waals* [c] nicht zu einer Änderung in dieser Annahme. Bei dieser ist eine als Grenze einer Phase (Nr. 1a) aufzufassende Schnittfläche durch die Substanz durch eine vollkommen harte elastische anziehungslose Wand ersetzt gedacht.

168) Die Grösse K von *Laplace*, *Méc. Cél.* t. 4, 1844, p. 389. Werte für Wasser und Äther nach *van der Waals* [a] p. 175 siehe Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16. Vergl. Fussn. 169.

169) Bevor man im Stande sein wird aus Versuchen über die Zugfestigkeit von Flüssigkeiten [*Donny*, *Berthelot*, *Worthington* l.c. Fussn. 160; *H. von Helmholtz*, *Berlin Verh. Physik. Ges.* 6 (1887), p. 16; *Leduc* und *Sacerdote*, *J. de phys.* (4) 1 (1902), p. 364] mehr als einen Wert den der Kohäsionsdruck übersteigen muss abzuleiten (*G. van der Mensbrugge*, *Bull. Classe des Sc. Acad. Roy. de Belg.* 1907, p. 1020), ist eine nähere Untersuchung der Bedingungen, unter welchen das metastabile Gleichgewicht bestehen bleiben kann, nötig.

vollkommen elastische Kugeln gedachten (vergl. Nr. 5a) Moleküle und den Einfluss der hierdurch bedingten Stösse in Rechnung zu ziehen¹⁷⁰). Derselbe wurde von *van der Waals* bei Ersetzung (vergl. oben) der Attraktionskräfte durch den Kohäsionsdruck aus bei geringen Dichten gültigen Betrachtungen über die Weglänge gewonnen und auf alle (vergl. aber § Nr. 30b) Dichten extrapoliert (Nr. 5a), später, zuerst von *Lorentz* (näheres Nr. 40) einer konsequenten Durchführung des Virialgesetzes mehr entsprechend auch aus dem Virial der Stosskräfte bei den Stössen der Moleküle unter sich, aber ebenfalls nur für kleine Dichten, abgeleitet¹⁷¹); b_w erscheint in beiden Fällen als das 4 fache der Raumerfüllung der Moleküle (im *Avogadro*'schen Zustand, Nr. 39a, siehe Nr. 40) und wird von *van der Waals* *Kernvolumen*¹⁷²) genannt¹⁷³).

170) Ein Vorläufer der *van der Waals*'schen Gleichung ist die von *Hirn*, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Paris 1865 t. 1: $(v - \psi)(p + K_w) = c(1 + at)$, insofern dieselbe beabsichtigt auch Flüssigkeitszustände darzustellen, und das „*Volumen der Atome*“ ψ und den „*inneren Druck*“ (vergl. Fussn. 178 und Nr. 45a) K_w berücksichtigt. Dieselbe ist aber nicht kinetisch abgeleitet und da K_w nicht analytisch dargestellt ist, kann aus dieser Gleichung der kritische Zustand [vergl. Gl. (9)] nicht deduziert werden.

171) Eine andere Ableitung siehe *Boltzmann* [b] p. 8; aus der statistischen Mechanik Nr. 46b und c. Bei der Berechnung von *van der Waals*, *Arch. Néerl.* 12 (1877), p. 200, [a] p. 45 u. f., wird zur Berechnung von Mittelwerten die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Geschwindigkeiten der Moleküle betrachtet. Die explizite Durchrechnung derselben ist aber für das Resultat nicht nötig. Erst wenn man die Auffassung des Kohäsionsdrucks fallen lässt, wird man mit Notwendigkeit auf das Gebiet der statistischen Mechanik geführt, vergl. Nr. 46a.

172) Von *Dupré*, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, wurde eine Zustandsgleichung für Gase aufgestellt $p(v + \beta) = C\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$. Aus leicht ersichtlichem Grunde nannte *Dupré* β das *Kovolumen*. Später ist besonders von französischen Autoren dieser Name auf die *van der Waals*'sche Grösse b_w übertragen. Für letztere ist der Name *Kernvolumen* mehr zu empfehlen; *Kovolumen* könnte man die Differenz von *Kernvolumen* und *Limitvolumen* (Nr. 48) nennen (*Traube*, vergl. Fussn. 498, 868, nennt $v - b_w$ das molekulare *Kovolumen*; für die Bedeutung in der Ballistik vergl. *Enc. IV* 18, Art. *Cranz*, Nr. 8c).

173) Es war *van der Waals* [a] p. 118 durch Verbindung des von ihm gefundenen Wertes für b_w und der von *Maxwell* aus Reibungsversuchen abgeleiteten mittleren Weglänge möglich, die früheren Schätzungen durch eine Berechnung der Anzahl, N , der im Grammmolekül enthaltenen Moleküle, die wir nach *Perrin* (vergl. unten) die *Avogadro'sche Zahl* nennen werden (vergl. *Enc. V* 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 20), zu ersetzen. Die Übereinstimmung der auf diesem, mit den auf anderen sehr verschiedenen Wegen [vergl. den zusammenfassenden Bericht von *E. Rutherford*, *Brit. Ass. Rep.* 1909; *Physik. ZS.* 10 (1909), p. 762] gefundenen Werte für jene Zahl hat schliesslich eine wertvolle quantitative Befestigung unserer Anschauungen über die molekulare Struktur der Materie und die molekulare Wärmebewegung gebracht (vergl. Fussn. 583 und 518). Letztere wird durch die *Brown'sche* Bewegung [wie besonders durch die Untersuchungen von *A. Einstein*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 549; (4) 19 (1906), p. 371, *M. v. Smoluchowski*, *Ann. d. Phys.* (4)

R_w ist dadurch definiert, dass $\frac{3}{2} R_w T$ die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle darstellt, welche *van der Waals*, entsprechend seiner Annahme unveränderlicher Moleküle, in allen Zuständen bei derselben Temperatur gleich setzt ¹⁷⁴).

In der Form Gl. (6) der thermischen Zustandsgleichung ist die Volumeneinheit nicht spezifiziert. *Van der Waals* legte seiner Darstellung das Normalvolumen (Einh. b) als Einheit zu Grunde. Es ist dann, bei der *van der Waals*'schen Annahme unveränderlicher Moleküle, R_{wN} eine von den konstant vorausgesetzten a_{wN} und b_{wN} durch

$$R_{wN} T = (1 + a_{wN}) (1 - b_{wN}) (1 + \alpha_A t) \quad (7)$$

abhängige Konstante ¹⁷⁵).

Gl. (6) und (7) vereint führen zur Form, in der *van der Waals* seine Zustandsgleichung gab und die wir seiner historischen Bedeutung wegen hier in den *van der Waals*'schen Bezeichnungen wiedergeben wollen :

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = (1 + a) (1 - b) (1 + \alpha t).$$

21 (1906), p. 756, *J. Perrin*, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 5, Physik. ZS. 41 (1910), p. 464, gezeigt wurde] in grossen Zügen in vergrössertem Maassstabe sichtbar gemacht. *Perrin* fand, Paris C. R. 152 (1911), p. 1380, aus der Untersuchung derselben $N = 6,85 \cdot 10^{23}$. Die Zahl der in 1 cm^3 im theoretischen Normalzustand ²³) enthaltenen Moleküle, die *Loschmidt'sche Zahl* (vergl. Enc. V 23, Art. *Wien*, Nr. 12), ist dann $3,06 \cdot 10^{19}$.

174) Die Annahme der Gleichheit der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bei verschiedenen Dichten (und in dem flüssigen sowie in dem gasförmigen Zustand) und ihrer Proportionalität mit der Temperatur wurde von *van der Waals* in Übereinstimmung mit seiner oben angeführten Voraussetzung getroffen, nach der das Innere der Flüssigkeit sich nicht unterscheidet von dem eines Gases mit attraktionslosen Molekülen unter einem Druck gleich der Summe des äusseren Druckes und des Kohäsionsdruckes. Was die Proportionalität der lebendigen Kraft mit der Temperatur betrifft, so gab er der Annahme, dass dieselbe für die fortschreitende Bewegung gilt, den Vorzug vor derjenigen, nach welcher sie für die gesamte lebendige Kraft gelten würde (vergl. Nr. 46 und 57f).

Solange R_w als konstant betrachtet wird (vergl. Fussn. 163), ist sie mit R , der Gaskonstante (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22, diesen Art. „Bezeichnungen“, den Zahlenwert Fussn. 23) identisch, und zwar ist nach der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase $R_M T$ gleich der Zahl N (Fussn. 173) multipliziert mit $\frac{2}{3}$ der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur T . Wird $R_M/N = k_P$ gesetzt, so ist also $k_P T$ gleich $\frac{2}{3}$ der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur T . Mit N nach *Perrin* ¹⁷³) und R_M nach Fussn. 23 ist $k_P = 1,21 \cdot 10^{-16}$ [Erg/1°K] (vergl. Fussn. 518).

175) Stellt man die *van der Waals*'sche Gleichung unter Beibehaltung der *Kelvinskala* (Einh. c) für andere Einheiten auf so findet man dementsprechend andere Werte für a_w , b_w und R_w . Misst man das Volumen v in dem theoretischen Normalvolumen (Einh. b) und den Druck in Atmosphären, so werden z.B. $a_{w\ominus}$, $b_{w\ominus}$ und $R_{w\ominus}$ (vergl. Fussn. 23):

$$a_{w\ominus} = \frac{a_{wN}}{(1 + a_{wN})^2 (1 - b_{wN})^2}, \quad b_{w\ominus} = \frac{b_{wN}}{(1 + a_{wN})(1 - b_{wN})}, \quad R_{w\ominus} = \frac{1}{T_0^\circ \text{C}}.$$

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$p = \frac{R_w T}{v - b_w} - \frac{a_w}{v^2}, \text{ oder } p = P - K_w, \text{ mit } P = \frac{R_w T}{v - b_w}, \quad (8)$$

so zeigt sich der Druck ¹⁷⁶⁾ als Differenz des *kinetischen Druckes* ¹⁷⁷⁾, P , und des Kohäsionsdruckes ¹⁷⁸⁾.

b) Für Werte des Parameters $T < T_k$ (kritische Temperatur) hat die Gleichung dritten Grades nach v drei reelle Wurzeln entsprechend den stabilen Flüssigkeit- und Dampfzuständen a und b (Fig. 14) und dem labilen Zustand d (Fig. 14), für $T > T_k$ nur eine.

Den kritischen Zustand bestimmte *van der Waals* mittels der Bedingung, dass die drei Wurzeln gleich werden. Dies gibt ¹⁷⁹⁾

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } a_w, b_w, R_w \text{ konstant} \\ p_k = \frac{1}{27} \frac{a_w}{b_w^2}, \quad v_k = 3b_w, \quad R_w T_k = \frac{8}{27} \frac{a_w}{b_w}. \end{array} \right\} \quad (9)$$

176) Bei nicht homogener Stoffverteilung, wie in der Kapillarschicht, ist der Druck, der vom Stoff an der einen Seite einer kleinen ebenen Fläche auf den Stoff an der anderen Seite ausgeübt wird, abhängig von der Dichteänderung senkrecht zu dieser Fläche, und also auch von der Orientirung derselben [Hulshof, Diss. Amsterdam (Delft) 1900, *van der Waals* [d] p. 250, vergl. L. S. Ornstein, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1908; vergl. weiter Fuchs, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 814 und verschiedene Arbeiten von Bakker, zusammengefasst in G. Bakker, Théorie de la Couche Capillaire Plane des Corps Purs, Paris 1911]. Der von Gl. (8) gelieferte Druck ist (Nr. 3a) der Druck, der bei homogener Stoffverteilung dem Volumen v bei der Temperatur T entspricht.

177) H. A. Lorentz, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 39. *van der Waals* [e] Jan. 1895, p. 212 verwendet für dieses Glied nach Bakker [ZS. physik. Chem. 13 (1894), p. 146] den Namen *thermischer Druck* (vergl. Enc. V 9, Art. Minkowski Nr. 17, wo dieser Name Verwendung findet; Ref. ziehen aber, vergl. auch *van der Waals* [d] p. 221, den Namen kinetischer Druck vor).

178) *Binnendruck* von Ostwald [a] p. 673, I. Traube Fussn. 868, *innere Druck* von Boltzmann [b] (vergl. Fussn. 170 und Nr. 45a). Der *Binnendruck* oder *innere Druck* von Tammann [ZS. physik. Chem. Bd. 14—21; Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig, 1907; Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, p. 22] ist die Summe von Kohäsionsdruck und äusserem Druck, also gleich dem kinetischen Druck. Es ist wohl nicht zulässig, die Änderung, welche die Lösung eines bestimmten Stoffes in die Eigenschaften des Lösungsmittels hervorruft, ganz einer Änderung dieses Binnendruckes, also des Kohäsionsdruckes, zuzuschreiben, solange nicht nachgewiesen ist, dass dieselbe Änderung dieses Druckes für die Erklärung der Änderungen sämtlicher Eigenschaften genügt [vergl. L. H. Stiertsema, Leiden Comm. Nr. 38 (1897)], was angesichts der Änderung des Kernvolumens, welche durch die Mischung bedingt sein wird (Nr. 25a), wohl nicht wahrscheinlich ist [vergl. auch Lussana, Nuov. Cim. (4) 2 (1895), p. 233, zitirt nach Beibl. 20, p. 345; Winther, ZS. physik. Chem. 60 (1907), p. 595].

Der Begriff des inneren Druckes bei *de Heen* [z.B. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 27 (1894), p. 885] scheint Ref. zu unbestimmt, um darauf näher einzugehen.

179) J. D. *van der Waals* [a] p. 100.

Es ist die Erfüllung dieser Bedingung ein besonderer Fall von der Erfüllung der allgemeinen, dass im kritischen Zustand die Isotherme im p, V -Diagramm einen Inflexionspunkt mit einer der V -Achse parallelen Tangente hat ¹⁸⁰⁾:

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad (10)$$

welche aus der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes und der Existenz eines kritischen Punktes unabhängig von der spezielleren Form der Zustandsgleichung folgt. Gl. (9) folgt aus Gl. (6) mit Gl. (10).

c) Wie in Abschn. II ausführlich gezeigt wird, entspricht die Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w den Erfahrungstatsachen nicht ganz ¹⁸¹⁾. Bei einer allgemeineren Auffassung werden dementsprechend a_w , b_w und R_w zu Funktionen von v und T abgeändert, die im extremen Fall des nahezu glasigen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 945) vielleicht sehr kompliziert sind und ganz abgeänderte Werte annehmen. Wir haben mit Rücksicht auf diese allgemeinere Auffassung Gl. (6) die *van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung* genannt. Mit den Gleichungen, die a_w , b_w , R_w als Funktionen von v und T bestimmen (zuerst Nr. 30, vergl. weiter Abschn. II d), zu welchen für die Nähe des kritischen Punktes noch eine spezielle Gleichung (Nr. 50) zuzufügen ist, bildet sie dann zusammen die thermische Zustandsgleichung (Nr. 3a).

19. Ableitung bekannter und Vorhersagung unbekannter Eigenschaften der Stoffe aus der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung. Das Studium von sämtlichen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Eigenschaften (Nr. 3a, vergl. Fussn. 56) eines Stoffes im fluiden Zustand, die vorher unvermittelt da standen, hat, als dieselben von der *van der Waals'schen* Gleichung (6) zusammengefasst wurden, eine neue Grundlage bekommen, auf welcher es sich schnell entwickelt hat (vergl. auch Nr. 22b). Wäre Gl. (6) streng richtig mit konstanten a_w , b_w , R_w , so würde man aus einer Gruppe von thermischen Eigenschaften in einem Gebiet (von Volumen und Temperatur) sämtliche Eigenschaften derselben Art in jedem andern

¹⁸⁰⁾ Die Bedingungen (10) sind wohl zuerst von *I. D. H. Dickson*, *Phil. Mag.* (5) 10 (1880), p. 40, zur Bestimmung des kritischen Punktes angewandt. Kurz nachher unabhängig von *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 12.

¹⁸¹⁾ Sehr deutlich tritt dieses bei den Sättigungserscheinungen (z.B. Nr. 88c) hervor. Vergl. Fussn. 185.

Gebiet mit Hilfe der Hauptzustandsgleichung deduzieren, nachdem man die aus der ersten Gruppe abgeleiteten Werte von a_w und b_w in die Zustandsgleichung eingeführt, und R_w Gl. (7) entlehnt hat¹⁷⁰⁾.

Besonders glücklich¹⁸²⁾ ist es für die Entwicklung der Theorie gewesen, dass *van der Waals*, als er für CO_2 aus *Regnault's* Beobachtungen über die Spannungskoeffizienten und über die Abweichungen vom *Boyle'schen* Gesetz, welche Beobachtungen später als nicht richtig erkannt sind, a_w und b_w und mit Hilfe dieser (nach Nr. 18b) die kritischen Daten p_k , v_k , T_k berechnete, letztere mit den von *Andrews* beobachteten in befriedigender Übereinstimmung fand¹⁸³⁾. Ebenso dass er später, als er den kritischen Punkt von Äthylen berechnet hatte, diesen durch die eigene Beobachtung¹⁸⁴⁾ bestätigt fand.

Es hat sich zwar später herausgestellt, dass es (Nr. 18c) unmöglich ist, Werte von a_w , b_w und R_w zu finden, die für verschiedene Gebiete von v und T zugleich gelten, und dass man nur zu bestimmten Werten dieser Grössen kommen kann, wenn man sie auf einen bestimmten Zustand (und streng genommen dann noch nur auf bestimmte thermodynamische Grössen, vergl. Nr. 38c) bezieht. Man kann also mit konstanten a_w , b_w und R_w bei einer Rechnung wie die von *van der Waals* günstigenfalls nur eine angenäherte Übereinstimmung mit der Beobachtung erwarten, bei der die Genauigkeit des Resultats von der Wahl der beiden Gebiete des Diagrammes abhängt¹⁸⁵⁾¹⁸⁶⁾. Wenn man aber dement-

182) Dies wird besonders hervorgehoben von *Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper I, Braunschweig 1901, p. 419. Man sehe hierzu auch *van der Waals*, *Boltzmann* Festschrift 1904, p. 309. Vergl. Fussn. 185.

183) *J. D. van der Waals* [a] p. 102.

184) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1880, p. 426. Ein anderes Beispiel guter Übereinstimmung Fussn. 201.

185) Im Falle des Äthylens fand *Kuenen* [c] p. 81, dass a_w und b_w , die die Isotherme bei 20°C recht gut darstellen, zu stark abweichenden Werten für die kritische Temperatur und den kritischen Druck führen.

Wenn quantitative Übereinstimmung in grösserer Annäherung erreicht ist, ist dies wohl besonders Umständen zuzuschreiben und ist dieselbe mit denselben a_w , b_w und R_w in entlegenen Gebieten nicht mehr zu erhalten. Bisweilen sind die quantitativen Abweichungen sehr gross, z. B. *Riecke*, Ann. Phys. Chem. 54 (1895), p. 739. Vergl. übrigens *van der Waals* [e] Juli 1903, p. 86. Über die Notwendigkeit der Änderung von R_w bei sehr tiefen Temperaturen vergl. Fussn. 945.

Das Gesetz der Änderung von a_w und b_w zu suchen wurde schon bald eine besondere Aufgabe für das kryogene Laboratorium in Leiden (vergl. Nr. 21d und Fussn. 49).

186) Gar nicht ist diese Übereinstimmung zu bekommen bei den assoziierten Stoffen, vergl. z. B. die Berechnung von *Hall* über a_w für Alkohol Fussn. 343. Vergl. auch Fussn. 513.

sprechend auch a_w , b_w , R_w als Funktionen des Zustandes (Nr. 18c) hat auffassen müssen, so ist es aber bei der Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Resultate immer deutlicher geworden, dass die Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für die qualitative Darstellung der Eigenschaften des fluiden Zustandes merkwürdig geeignet ist¹⁸⁷⁾. (Vergl. weiter Nr. 22). Quantitativ ist überhaupt bis jetzt nur die Vorhersagung der Eigenschaften eines Stoffes aus denen eines andern möglich. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände (Nr. 26), welches hierzu dient, ist merkwürdigerweise von *van der Waals* auch aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w gefunden.

20. Die Verflüssigung früher permanent genannter Gase. a) Unter der schnell wachsenden Zahl von Tatsachen und Ergebnissen, welche in den Arbeiten von *Andrews* und *van der Waals* (Nr. 16—19) ihren Ausgangspunkt finden, und bei deren Ermittlung die Theorie des letzteren Führerin war, ist die Verflüssigung früher permanent genannter Gase wohl eine der wichtigsten. Sie bildet das Gegenstück zu der mit grosser Anstrengung besonders von *Faraday* in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu Stande gebrachten Verflüssigung der koerziblen Gase (Nr. 15).

Schon *van der Waals*¹⁸⁸⁾ berechnete aus den Beobachtungen von *Regnault*¹⁴⁶⁾, dass es bei der Verflüssigung der Luft darauf ankommen würde, dieselbe unter -158°C abzukühlen. Eine vorläufige Bestätigung dieser Ansicht folgte bald. Bei der adiabatischen Abkühlung in Folge plötzlicher Entspannung des stark zusammengedrückten O_2 (später auch N_2) beobachtete *Cailletet*¹⁸⁹⁾ vorübergehend Nebelbildung und *Pictet*¹⁹⁰⁾ sah beim Ausströmen von Sauerstoff, der durch im luftleeren Raum verdampfendes CO_2 ¹⁹¹⁾ (vergl. Nr. 15) abgekühlt und stark komprimiert war, in der freien Luft einen Teil des Strahls sich ebenfalls vorübergehend, „dynamisch“, verflüssigen¹⁹²⁾. Die bei der Abkühlung erreichte Temperatur blieb aber unbekannt.

187) Man könnte dies die erste Annäherung nennen. Siehe auch das Urteil *Boltzmann's* [b] p. 13 und 154 und *D. Berthelot's* [a].

188) *J. D. van der Waals* [a] p. 109.

189) *L. Cailletet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1213; ausführlicher Ann. chim. phys. (5) 15 (1878), p. 132.

190) *R. Pictet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1214; ausführlicher Arch. d. sc. phys. et natur. (nouv. pér.) 61 (1878), p. 16.

191) Bei fortwährendem Betrieb mit einer *Kaskade von Zyklen mit Verdampfern*.

192) *M. Berthelot*. Paris C. R. 85 (1877), p. 1271.

Sarrau ¹⁹³) berechnete später nach den Beobachtungen von *Amagat* ¹⁹⁴) für die kritische Temperatur des Sauerstoffs $-105,4$ C. *Wróblewski* und *Olszewski* ¹⁹⁵) bedienten sich, um tiefere Temperaturen als diese zu erreichen, des von *Cailletet* ¹⁹⁶) als kräftiges Abkühlungsmittel eingeführten flüssigen Äthylens (Siedepunkt -104 C) und erreichten bei Verdampfung desselben im Luftleeren Temperaturen unter (vergl. Nr. 16b) der kritischen von O_2 (-119 C), sodann auch von N_2 (-146 C), sodass es endlich gelang, diese Gase und die Luft (sowie CH_4 , CO, NO) „statisch“ längere Zeit als Flüssigkeit in dem dickwandigen gläsernen Gefäss, in welchem dieselben verflüssigt waren, zu erhalten.

b) Die Verwendung der soeben genannten verflüssigten Gase, in freie Gefässe übergossen, zu wissenschaftlichen Untersuchungen zwischen -164 C und -217 C (vergl. Nr. 21), wurde in verschiedener Weise von *Olszewski* ¹⁹⁷), von *Dewar* ¹⁹⁸) bei Aufbewahrung des in grossen Mengen verflüssigten Gases in seinen *adiabatischen Behältern*, den für das Experimentiren bei tiefen Temperaturen sehr wichtigen, doppelwandigen, im evakuirten Hohlraum *versilberten Vakuumgläsern* ¹⁹⁹), und von *Kamerlingh Onnes* ²⁰⁰) verfolgt.

c) Es hatte sich bald ergeben, dass die statische Verflüssigung

193) *E. Sarrau*. Paris C. R. 94 (1882), p. 639.

194) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 91 (1880), p. 812. Diese gehören zu den ersten in der Beobachtungsreihe, durch welche *Amagat* (besonders [a]) die Versuche *Regnault's* ¹⁴⁶) und *Natterer's* ¹⁴⁶) ergänzt und wiederholt hat, und welche die Grundlage für die meisten Rechnungen über die Zustandsgleichung im Gebiet starker Kompressionen bilden.

195) *S. Wróblewski* und *K. Olszewski*. Paris C. R. 96 (1883), p. 1140.

196) *L. Cailletet*. Paris C. R. 94 (1882), p. 1224.

197) Bei möglichster Ausnutzung eines einmal hergestellten Versuchsquantums. *K. Olszewski*. Krakau Anz. Juni 1890, p. 176.

198) *J. Dewar*. Notices Roy. Inst. of Great Britain 14 (1893), p. 1.

199) Siehe betreffend Vakuumgläser auch *Weinhold*, Physik. Demonstrationen, Leipzig 1881, p. 479, und *d'Arsonval*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1688.

200) Bei Einrichtung (vergl. Fussn. 221) eines (ohne Hülfe von Vakuumgläsern) *permanenten Bades* mittels fortwährender Wiederverflüssigung des Verdampfenden im kontinuierlichen Kaskadeprozess von Zyklen mit *regenerativen* Verdampfern, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 14 (1894). Die Leidener Kaskade gab, so weit sie damals ausgeführt war, die Verfügung über Bäder für das ganze Gebiet von -23 C bis -200 C. Bei derselben wurden schon auch für die spätere Verflüssigung des Heliums in Betracht kommende Fragen betreffs Kompression und Zirkulation in Zyklen unter Beibehaltung vollständiger Reinheit der zu verflüssigenden Gase gelöst.

des Wasserstoffs nicht mit Hilfe von Abkühlung durch Verdampfen der zuerst verflüssigten permanenten Gase (*b*) gelingen würde. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs, welche *van der Waals*¹⁸⁸⁾ schon sehr niedrig geschätzt hatte, konnte nämlich von *Wroblewski*²⁰¹⁾ nach der mit Hilfe tiefer Temperaturen ermittelten Zustandsgleichung (vergl. Nr. 19) auf $-240^{\circ},4$ C berechnet werden und wurde von *Olszewski*²⁰²⁾ bei dynamischer (vergl. *a*) Verflüssigung auf $-234^{\circ},5$ C bestimmt²⁰³⁾. Die statische Verflüssigung gelang denn auch erst, als *Dewar*²⁰⁴⁾, nachdem er bei Vorversuchen derselben Art schon eine dynamische Verflüssigung erreicht hatte, eine geeignete *Regeneratorspirale mit Drosselventil* (Nr. 90a) in ein versilbertes Vakuumglas (siehe *b*) einschloss und durch dieselben auf hohen Druck gebrachten und von flüssiger Luft vorgekühlten Wasserstoff längere Zeit entspannen liess.

Es war diese Anwendung des *Joule-Kelvin*-Effektes (Nr. 90) auf die Herstellung eines bei fortgesetztem Betrieb zu sehr grossen Werten anwachsenden Temperaturfalles bei einem Gas, welches sich oberhalb seiner kritischen Temperatur befindet, kurz vorher von *Linde*²⁰⁵⁾ (vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 14) erfunden²⁰⁶⁾. Bei hochgespannter Luft von gewöhnlicher Temperatur hatte dieselbe sogar zur Verflüssigung ohne Vorkühlung geführt. Dass dieser Prozess sich auf den mit flüssiger Luft vorgekühlten Wasserstoff nach dem Ähnlichkeits-

201) *S. von Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1321 (der Wasserstoff enthielt 1 % Verunreinigung, wahrscheinlich Luft); neuere Messungen von *J. C. Schalkwijk*, Leiden Comm. Nr. 70 (1901) geben mit der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w : $T_k = 28^{\circ},5$ [Diss. Amsterdam (Leiden) 1902, p. 119].

202) *K. Olszewski*. Cracovie Bull. Intern. de l'Acad. des Sc. Juni 1895, p. 192; extrapolierend nach einem Platin-Widerstandsthermometer.

203) Später wurde von *Dewar* 29° K (B. A. Report 1902, p. 33 gibt 30° bis 32° , der Sonderabdruck, p. 31 : 29°), von *Olszewski*, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 986, — $240^{\circ},8$ C nach dem Wasserstoffthermometer (Nr. 82a) gefunden.

204) *J. Dewar*. Proc. Roy. Soc. 63 (Mai 1898), p. 256; ausführlicher Proc. Roy. Instit. of Great Britain, Meeting of Jan. 20, 1899. Für eine Übersicht der Arbeiten *Dewar's* über die Eigenschaften der Stoffe bei tiefen Temperaturen vergl. *Miss Agnes M. Clerke*, Proc. Roy. Instit. of Great Britain, 1901, p. 699, *H. E. Armstrong*, ibid. 1908, p. 354. Vergl. in Beziehung auf Nr. 21e auch Nr. 74.

205) *C. Linde*. Ann. Phys. Chem. (3) 57 (1896), p. 328. *Von Linde* hat hiermit zugleich die, andererseits von *G. Claude* bei Anwendung von Entspannung mit äusserer Arbeitsleistung angebahnte Industrie der Trennung der Luft in ihre Bestandteile mit Hilfe tiefer Temperaturen geschaffen.

206) *Hampson* hat nach demselben Prinzip einen sehr geeigneten Apparat konstruiert. Nature 53 (1896), p. 515.

satz (vergl. Nr. 62) übertragen lassen würde, hatte *Kamerlingh Onnes*²⁰⁷⁾ abgeleitet.

Die Errungenschaft *Dewar's* eröffnete (vergl. Fussn. 204) das Gebiet der Temperaturen von $20^{\circ},5$ K [Siedepunkt²⁰⁸⁾] bis 14° K [Schmelzpunkt des H_2 ²⁰⁸⁾], also 4 Mal tiefere als mit den vorher bezwungenen permanenten Gasen zu erreichen waren. Mit den „Wasserstofftemperaturen“ fängt das Gebiet der tiefsten Temperaturen an, in welchem sich bei vielen Stoffen und Erscheinungen wichtige Eigentümlichkeiten zeigen (vergl. Nr. 21c). Der Anforderung, andauernd über Bäder von flüssigem Wasserstoff, deren Temperatur bis auf $0,01$ Grad konstant bleibt, für Untersuchungen zu verfügen, wird mittels der von *Kamerlingh Onnes* in Anschluss an *b* ausgearbeiteten Methoden genügt²⁰⁹⁾.

d) Die Verflüssigung des Heliums schien lange Zeit unerreichbar. Die Versuche von *Dewar*²¹⁰⁾ über plötzliche Expansion von mit gefrierendem Wasserstoff abgekühltem hochgespanntem Helium blieben ohne Erfolg. Er schätzte daher (durch Vergleichung mit Entspannungsversuchen an H_2) den oberen Wert für die kritische Temperatur des Heliums auf 9° K, (später²¹¹⁾ den Siedepunkt auf 5 bis 6° K.

207) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896). Derselbe zeigt dort auch die Vorteile der von ihm später (siehe Fussn. 209) angewandten Verdampfung der Luft im Luftleeren.

208) *J. Dewar*, Abstract Opening address B. A. 1902, p. 34; cf. *Travers, Senter* und *Jaquero*d, London Phil. Trans. A 200 (1902), p. 155, *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 95e (1906).

Die Einrichtung zur Verflüssigung des Wasserstoffs betreffend sind noch besonders zu erwähnen die Arbeiten von *Travers* (zusammengefasst in *M. W. Travers, The Experimental Study of Gases*, London 1901, Deutsche Übersetzung von *T. Estreicher*, Braunschweig 1905, *Researches on the Attainment of Very Low Temperatures*, Smithsonian Miscellaneous Collections 46, Washington 1904), und von *Olszewski*, Cracovie Bull. Acad. des Sc. Dez. 1902, p. 619; Mai 1903, p. 241; ZS. kompr. u. fl. Gase 14 (1911), p. 1.

209) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 94 (1906). Die getroffene Einrichtung eines geschlossenen Zyklus für kontinuierlichen Betrieb (vergl. Fussn. 200) mit reinstem Gas (hier H_2) hat auch bei der Anwendung auf He die Verflüssigung des letzteren ermöglicht.

210) *J. Dewar*. Chem. News 84 (1901), p. 49 = London Proc. Roy. Soc. 68 (1901), p. 360. Die hohen Drucke sind wegen der erfordernten engeren Röhren eben im Nachteil gewesen (vergl. Nr. 89c).

211) *J. Dewar*. Chem. News 90 (1904), p. 141. Paris C.R. 139 (1904), p. 421. Chem. News 94 (1906), p. 173. Auf Grund von dem *Maass* in dem die von ihm entdeckte für die Herstellung hochgradiger Vakua jetzt allgemein benutzte Eigenschaft der starken Absorption von Gasen in Kohle, die unterhalb ihrer kritischen Temperatur abgekühlt wird, bei tiefen Temperaturen auch dem Helium zukommt.

Olszewski fand aber ebenso wenig wie *Dewar* Verflüssigung bei weitgehender plötzlicher Expansion, obgleich er die erreichten Temperaturen bei seinen letzten Versuchen sogar auf $1,7\text{ K}$ ²¹²⁾ schätzt. [Vergl. die Erklärung in Nr. 89c ²¹³⁾]. Über den kritischen Zustand war man also ganz im Unsicheren.

Kamerlingh Onnes fasste das Problem der Verflüssigung des Heliums an mit einer Bestimmung des kritischen Zustandes durch Messungen über die Isothermen bei möglichst tiefen Temperaturen, und ging dabei mit Hilfe der in *c* erwähnten Bäder von flüssigem Wasserstoff bis -259°C hinab. Als die Arbeit bis -217°C gekommen war ²¹⁴⁾, entnahm er derselben unter Schätzung der Abweichung, die das Helium vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände zeigen würde (Nr. 38), als Werte für den kritischen Zustand des Heliums $T_k = 5^\circ\text{K}$ und $p_k = 5$ bis 7 Atm , und konstruierte mit diesen Daten auf Grund seines Ähnlichkeitssatzes (Nr. 62b) und seines Wasserstoffzyklus ²⁰⁹⁾ einen diesen nachgebildeten Zyklus ²⁰⁰⁾ für Helium, mit welchem ihm die statische Verflüssigung des Gases gelang ²¹⁵⁾, indem eine beschränkte Menge äusserst reinen ²¹⁶⁾ Heliums in diesem Zyklus längere Zeit herumgeführt wurde. Das Gas wurde dabei auf 60 Atm komprimiert, bis zum Schmelzpunkt des Wasserstoffs abgekühlt und durch eine in einem *Dewar*'schen Glas eingeschlossene *Linde-Hampson*-Regeneratorspirale mit Drosselventil entspannt ²¹⁷⁾.

Mit flüssigem Helium verfügt man jetzt über Temperaturen von

212) *K. Olszewski*. Krakau Anz. Juni 1896, p. 297, Math. Naturw. Cl. Juli 1905, p. 407, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 994.

213) Versuche mit plötzlicher Expansion (vergl. Fussn. 1083) unter günstigeren Verhältnissen durch *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 105 (1908) führten zuerst (vergl. Fussn. 763) zu Täuschung, später zu nicht entscheidendem Resultat. Die Stufe der dynamischen Verflüssigung ist bei der Verflüssigung dieses Gases also eigentlich übersprungen.

214) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907).

215) Juli 1908. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908).

216) Ohne Anwendung der kontinuierlichen Zyklenmethode (vergl. Fussn. 200 und 209) wäre, bei der Schwierigkeit der Reinigung und damals auch der Beschaffung durch eigene Bereitung, an Erfolg nicht zu denken gewesen.

217) Wenn der kritische Druck des Heliums [$2,75\text{ Atm}$, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 112 (1909); nach einer neueren Bestimmung $2,26\text{ Atm}$, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 124b (1911)] unterhalb einer Atmosphäre gelegen hätte, so hätte Verflüssigung unter atmosphärischem Druck stattfinden können, ohne dass ein Meniskus gesehen worden wäre (vergl. den horizontal schraffierten Teil von Fig. 14). Erst bei Drucken unterhalb 1 Atm wäre dann dieser aufgetreten.

4° K bis ungefähr 1°,5 K [*Kamerlingh Onnes* ¹⁰⁰⁹] schätzt die tiefste von ihm erhaltene Temperatur auf 1°,15 K]. Dieselben sind ungefähr 10 Mal tiefer als die, welche mit flüssigem Wasserstoff und 40 Mal tiefer als die, welche mit flüssigem Sauerstoff zu erreichen sind.

e) Die Frage, ob die Abweichung des Heliums von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden a_w , b_w , R_w und vom Gesetz der korrespondirenden Zustände so weit gehen würde, dass die dem Verflüssigungsversuch (d) zu Grunde liegenden Betrachtungen keine Anwendung mehr finden würden, war eine sehr spannende, als zu der bestehenden Unsicherheit (vergl. d und weiter Fussn. 763) über den kritischen Punkt sich die Tatsache fügte, dass bei der Wahl tiefer gelegener Isothermen bis — 217° C sich immer niedriger gelegene T_{kHe} ergeben hatten (Nr. 38, vergl. Fussn. 399). Wenn auch ein positiver Wert von a_w schon durch die bis — 217° C fortgesetzten Isothermenbestimmungen festgestellt schien ²¹⁸), so blieb es doch möglich, dass derselbe sich bei Benutzung noch tieferer Isothermen immer kleiner ergeben würde, und es brauchte T_{kHe} nicht viel unter 5° K zu sinken, um an die Grenze des von 14° K aus mit der Methode der Regeneratorspirale Erreichbaren zu kommen und auch den Wert der übrigen Betrachtungen in Frage zu stellen.

Kurz vor dem Verflüssigungsversuch konnte glücklich noch festgestellt werden, dass die Isothermen von — 252° C und — 259° C ²¹⁹) nur noch geringe Änderung in der Schätzung von T_{kHe} brachten und der Versuch also Aussicht bot. Erst die Verflüssigung des Heliums aber bewies, dass die Abweichung desselben von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden a_w , b_w , R_w innerhalb der Grenzen bleibt, welche für die qualitative Anwendbarkeit der letzteren in dem in Betracht kommenden Gebiet gelten, und dass das Helium wenn auch mit einem sehr kleinen Wert von a_w in dieser Beziehung sich den anderen Stoffen anschliesst. So konnte die Theorie von *van der Waals* auf diesem Gebiet bis zu Ende Führerin bleiben.

218) Dieses wurde bestätigt als *Dewar* (Juni 1908, Chem. News 98, p. 37) fand, dass der *Joule-Kelvin*-Prozess für He bei Wasserstofftemperaturen Abkühlung ergab. *Van der Waals* [e] Juni 1908, p. 145, wiederholte wenige Tage vor der Verflüssigung für Helium noch seinen früher (vergl. c) in Bezug auf Wasserstoff geäußerten Anspruch: „Stoff wird wohl immer Anziehung zeigen müssen.“

219) Nur noch teilweise publiziert. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102c (1908).

21. Die Bedeutung der tiefen Temperaturen für die Zustandsgleichung. a) Nr. 20 hat schon die Wechselwirkung gezeigt, welche bisher zwischen der schrittweisen Ausdehnung des zugänglichen Gebietes der tiefen Temperaturen und der jedesmal neu gewonnenen Kenntnis über die Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe im fluiden Zustand bestand.

b) Mit Hilfe der tiefen Temperaturen sind alle Flüssigkeiten und Gase, mit nur einer Ausnahme, in den festen Zustand gebracht. Das Helium wurde nämlich bei Verdampfung unter 0,2 mm Druck [bei einer (vergl. Nr. 20d) auf etwa 1°,15 K geschätzten Temperatur] von *Kamerlingh Onnes* noch eine leicht bewegliche Flüssigkeit gefunden. Zunächst schien es selbstverständlich, auf Grund der Analogie (vergl. Nr. 29b) zu schliessen, dass bei noch tieferer Temperatur dasselbe in den festen, wenn auch nur in den glasig-amorphen (Nr. 70) Zustand übergeht. Als aber beim Helium eine Maximumdichte aufgefunden wurde ¹⁰⁰⁹, ist diese Analogie weniger zwingend geworden.

Sieht man aber vom Helium ab, so hat die Untersuchung bei tiefen Temperaturen gezeigt, dass, der Hypothese, von welcher *Faraday* ¹⁴⁰ ¹⁴²) bei seiner Experimentaluntersuchung über die Gase ausging, entsprechend, die Zustandsgleichungen von allen Stoffen (insofern es die Existenzbedingungen erlauben) die den drei Aggregatzuständen entsprechenden Gebiete aufweisen ²²⁰).

c) Für die Kenntnis der Zustandsgleichung sind auch weiter in erster Reihe Untersuchungen bei tiefen Temperaturen nötig. Die in Nr. 5b hervorgehobene Aneinanderreihung der Stoffe nach den kritischen Temperaturen in Bezug auf die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz (Nr. 26) beruht schon auf solche. Dieselbe hat bei dem vergleichenden Studium der Stoffe die Frage nach den Grenzen der Anwendbarkeit des Satzes der mechanischen Ähnlichkeit auf den fluiden und festen Zustand in den Vordergrund gebracht. Die bei höheren reduzierten Temperaturen hervortretende Anwendbarkeit, welche die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes bedingt, wird bei tiefen reduzierten Temperaturen und bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur von Verhältnissen zurückgedrängt (Nr. 34d), deren Kenntnis neue Grundlagen für die Rechnungen über die Zustandsgleichung liefern wird. Besonders würde dies der Fall sein, wenn man dabei (vergl. Nr. 34d) zu einer Auflösung des Anziehungspotentials

²²⁰) Von *H. Moissan*, siehe *Ann. chim. phys.* (8) 8 (1906), p. 145, ist gezeigt, dass die festen Stoffe (soweit sie sich nicht zersetzen) alle in den fluiden Aggregatzustand übergehen.

des Moleküls in ein langsamer und ein schneller abfallendes geführt werden würde, und nur ersteres bei den Temperaturen des flüssigen Heliums übrig bliebe, oder wenn die Kompressibilität der Moleküle durch inneres Gefrieren gewisser Teile verschwinden würde (Aussterben von Schwingungen, Nr. 74c, e, 43d). In einem Wort, es werden Untersuchungen bei tiefen Temperaturen lehren müssen, wie die von dem Korrespondenzgesetz bedingten Eigenschaften in die vom *Nernst'schen* Wärmetheorem in der *Planck'schen* Formulirung (Nr. 74e) zusammengefassten übergehen, und ob dies bei dem Helium vielleicht zum grössten Teil schon im Flüssigkeitszustande stattfindet.

d) Wie überhaupt die Abweichungen der empirischen Zustandsgleichungen für den fluiden Zustand von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w (Nr. 18c) immer zu der Untersuchung von Stoffen mit der einfachsten Konstitution der Moleküle ²²¹⁾, als den Voraussetzungen, aus welchen jene Gleichung abgeleitet ist, am meisten entsprechend, gedrängt haben, bleibt auch jetzt das Bedürfnis, Wasserstoff, Neon und Helium zu untersuchen und dabei bis an die tiefsten Temperaturen hinunterzugehen, ungeschwächt bestehen.

e) Die eben angebahnten Untersuchungen des festen Zustandes bei tiefen Temperaturen haben (Nr. 74) in letzter Zeit eine ganz neue Einsicht in das Wesen desselben geöffnet. Zur Vertiefung dieser Einsicht wird eine vielseitige Fortsetzung jener zur Zeit vorwiegend noch die spezifische Wärme betreffender Arbeiten bei grossen Werten von $\beta_r \nu T^{-1}$ (Nr. 74c) für Stoffe mit verschiedenen ν dringend gefordert. Auch zu der Ergründung des fluiden Zustandes wird diese Fortsetzung von Untersuchungen über den festen Zustand beitragen können. Denn nach Nr. 5c ist weiterhin der feste Zustand bei dem Studium der Zustandsgleichung des fluiden Zustandes zu berücksichtigen (Dampfspannung Fussn. 945, Verdampfungswärme Nr. 87c, spezifische Wärme Nr. 88c, 56b). Das Gebiet des festen Zustandes fällt aber für die am besten untersuchten fluiden Stoffe in das nunmehr für genaue Messungen zugänglich gewordene Gebiet der tiefen Temperaturen.

Andrerseits ist für die nach Nr. 5c erwünschten Untersuchungen

²²¹⁾ Dieses zu ermöglichen war der Gedanke, der die Ausstattung eines physikalischen Instituts mit *Pictet'schen* Zyklen nötig erscheinen liess (*H. Kamerlingh Onnes*, Antrittsrede Leiden 1882, p. 32) und zur Einrichtung des kryogenen Laboratoriums in Leiden führte ²⁰⁰⁾. Die Leitung dieses Instituts wurde weiterhin von den im vorliegenden Artikel entwickelten Ansichten beherrscht, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 14 (1894) und Fussn. 225 und 338.

des festen Zustandes bei Temperaturen nahe an dem absoluten Nullpunkt die Möglichkeit eröffnet. Denn für viele Stoffe dürfte in dem ziemlich leicht ²⁰⁹⁾ zu benutzenden Schmelzpunkt des Wasserstoffs schon der absolute Nullpunkt praktisch erreicht sein ²²²⁾.

f) Auf eine Eigentümlichkeit der Untersuchungen betreffs der Zustandsgleichung bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur möge hier noch hingewiesen sein. Das zum Experimentieren geeignete Gebiet von reduzierter Temperatur (Nr. 26) oberhalb 1 ist bei diesen Stoffen viel grösser als bei anderen. Und dann ist der kritische Druck dieser Stoffe gewöhnlich auch klein. Es kann also bei denselben ein viel grösseres Gebiet ²²³⁾ der reduzierten Zustandsgleichung untersucht werden als bei anderen, was für das Urteil über verschiedene Eigenschaften (vergl. Nr. 44, 36 und Fussn. 370) von grösstem Wert ist ²²⁴⁾ ²²⁵⁾.

Dies alles lässt die nach Nr. 20 mit Hilfe der Zustandsgleichung erschlossenen tiefen Temperaturen nun wieder als ein mächtiges Hilfsmittel für das Studium der Zustandsgleichung erscheinen.

22. Die p, V, T -Fläche ²²⁶⁾ für die qualitative Diskussion der

222) Bei optischen Erscheinungen zeigt sich diese Ruhe des Gerüsts der Moleküle bei der Absorption der seltenen Erden mit und ohne Magnetfeld, vergl. *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), und bei der Phosphoreszenz der Uranylverbindungen, *H. und J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 110 (1909), sowie der Erdalkaliphosphore, *P. Lenard*, *H. Kamerlingh Onnes* und *W. E. Pauli*, Leiden Comm. Nr. 111 (1909).

223) Für He $p_k = 2,26$ Atm ²¹⁷⁾, 3000 Atm entspricht also 97000 Atm bei CO₂; für H₂ $T_k = 32^\circ$ K, 200° C entspricht also 4000° C bei CO₂ (vergl. Fussn. 424).

224) Eine ähnliche Bedeutung wie für das Erreichen hoher Werte der reduzierten Temperatur haben die tiefen Temperaturen für das Studium des Paramagnetismus, wo nach der Theorie von *Langevin*, Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 70, die Erscheinungen bestimmt werden durch $a_L = \frac{H}{T}$, wo H die magnetische Kraft ist, *H. Kamerlingh Onnes*, Bericht II. Internat. Kältekongress Wien 1910, Bd. 2, p. 1 = [e] Suppl. Nr. 21b.

225) Von der Untersuchung des Wasserstoffs und des Neons ist, weil dieselbe bei tiefen reduzierten Temperaturen ebenfalls im festen Zustand fortgesetzt werden kann, viel zu erwarten, besonders weil eine ausgedehnte Vergleichung mit denen für die „halbpermanenten“ Gase (A, O₂, N₂ u.s.w.) möglich sein wird.

Weiteres über die wissenschaftliche Bedeutung der Untersuchungen bei tiefen Temperaturen und über die bei diesen zu unternehmenden Untersuchungen *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), sowie spätere Communications und Rapp. 1er Congr. internat. du froid (1908) t. 2, p. 121 = [e] Suppl. Nr. 21a, p. 26.

226) *J. Thomson* [a], vergl. *Andrews*, Nature 4 (1871), p. 186, *A. Ritter's Temperaturfläche*, Ann. Phys. Chem. 2 (1877), p. 273; 4 (1878), p. 550, *Volumenfläche*

Eigenschaften des Fluidgebietes. Nahezu invariante Funktionen.

a) In Nr. 19 haben wir hervorgehoben, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w für die qualitative Diskussion des fluiden Zustandes recht geeignet ist. Dies gibt der mit Hilfe jener Gleichung konstruirten p, V, T -Fläche einen besonderen Wert.

Die p, V, T -Fläche für das Fluidgebiet hat zwei Blätter, die sich in der Grenzlinie schneiden. Das heterogene Blatt ist allgemein eine Regelfläche (Nr. 8d). Wenn man die p, V, T -Fläche nach Gl. (6) mit konstanten a_w, b_w und R_w konstruiert, so ist augenfällig auch das homogene Blatt eine Regelfläche. In dieser Hinsicht kommt die Vorstellung der Wirklichkeit besonders nahe. Denn obgleich, wie wir in Nr. 42 zeigen werden, die empirische Zustandsfläche diesen Charakter nicht hat, treten die Abweichungen erst hervor, wenn man die Linien gleichen Volumens über ein grosses Temperaturgebiet verfolgt oder von der Krümmung derselben stark beeinflusste Eigenschaften ins Auge fasst. Hierin liegt gewiss einer der Gründe, weshalb die mit konstanten a_w, b_w und R_w konstruierte Fläche unbeschadet ihrer äusserst einfachen Form den Charakter des fluiden Zustandes für die Beantwortung der Mehrheit der Fragen genügend richtig darstellt.

b) Diese qualitative Geeignetheit beruht weiter auf Folgendem. Durch Konstruktion der Grenzlinie nach dem *Maxwell'schen* Kriterium (Nr. 17b) ergibt sich aus Gl. (6) mit a_w, b_w, R_w konstant auf graphischem Wege²²⁷⁾, teilweise auch durch Rechnung²²⁸⁾:

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) \text{ angenähert} = a_d + b_d T, \quad (11)$$

wo a_d und b_d zwei Konstanten für jeden Stoff,

$$\log p_{\text{koex}} \text{ angenähert} = f_w \frac{T - T_k}{T} + \log p_k, \quad (12)$$

wo f_w eine Konstante für jeden Stoff (welche für verschiedene Stoffe angenähert gleich ist, Nr. 26a und 84),

$$\lambda_i = a_w (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}). \quad (13)$$

Die erste Gleichung ist das Gesetz der *geraden Mittellinie* von *Cailletet*

von *G. Tammann* [a] p. 116 (siehe die auch den festen Zustand umfassende Darstellung der Fläche daselbst).

227) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).

228) *J. D. van der Waals* [e] Juli 1903, p. 82.

und *Mathias* ²²⁹), die 'zweite' ist die *van der Waals'sche Dampfspannungsformel* ²³⁰), die dritte gibt die Differenz des *van der Waals'schen* Ausdrucks für die potentielle Energie des Dampf- und des Flüssigkeitszustandes ²³¹), von welcher *Bakker* die Übereinstimmung der Form der Gleichung nach (wegen der Konstante vergl. aber Nr. 87*d* und *e*) mit Beobachtungen von *Cailletet* und *Mathias* angab ²³²). Alle diese Gleichungen gelten qualitativ auch für die empirische Zustandsgleichung mit grosser Annäherung.

c) Im Lichte der in Nr. 19, 20, 21 geschilderten Erfolge, die mit Hülfe der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung erreicht sind, sowie des über letztere in der vorliegenden Nr. unter *a* und *b* angeführten, bleiben Diskussionen dieser Gleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w für die Einsicht in die Erscheinungen von grossem Wert. Solche Diskussionen finden sich in den angeführten Schriften von *van der Waals* [a] und *Boltzmann* [b], sowie Nr. 63 ²³³). Wir behandeln besondere Linien auf der p, V, T -Fläche Nr. 48*e* und Nr. 64*c* und besondere Punkte in Nr. 76*b* und Fussn. 706.

d) Die Grössen a_w , b_w , R_w , welche bei dem tieferen Studium der Zustandsgleichung (vergl. Abschn. II*b* und II*d*) als Funktionen von v und T aufgefasst werden, kann man dabei in zweierlei Weise behandeln. Man kann entweder von der denselben in Nr. 18*c* gegebenen Bedeutung ausgehen. Man kann dieselben aber auch als *nahezu invariante Funktionen* von thermodynamischen Grössen betrachten, die, falls die Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w strenge richtig wäre, auch strenge konstant sein würden. So z. B. a_w als $v^2 \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} = - \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$ (Nr. 45*a*), b_w als $v - R / \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$ (vergl. Fussn. 174).

Ebenso kann man die in dieser Nr. *b* eingeführten Grössen b_d , f_w als durch Gl. (11) bzw. (12) bestimmte *nahezu invariante Funktionen* behandeln ²³⁴).

229) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. *J. de phys.* (2) 5 (1886), p. 549. Vergl. Nr. 85.

230) *J. D. van der Waals* [a] p. 158. Vergl. Nr. 83.

231) *J. D. van der Waals* [a] p. 32, siehe auch *H. Kamerlingh Onnes* [b] p. 11, wo λ gegeben wird.

232) *G. Bakker*. Diss. Amsterdam (Schiedam) 1888. Vergl. Nr. 87.

233) Auch Fussn. 160. Die der p, V, T -Fläche mit konstanten a_w , b_w , R_w entsprechenden *Gibbs'schen* Flächen haben für Diskussionen eine ähnliche Bedeutung (Nr. 63).

234) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910, p. 78.

23. Kontinuität oder Identität der fluiden Zustände? Kehren wir jetzt in dieser und der folgenden Nummer zu den Grundlagen der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung zurück. Man kann sie kennzeichnen, indem man sagt, dass sie auf der Annahme der Identität des gasförmigen und flüssigen Zustandes beruht. *Van der Waals* setzte nämlich bei seiner Ableitung nicht nur eine isothermisch-kontinuierliche Reihe von Gleichgewichtszuständen unter identischen Kräften (Nr. 17a und 18a) voraus, sondern auch, dass die Gasmoleküle bei grösserer Dichte des Stoffes unverändert bleiben und nicht beim Übergehen in den Flüssigkeitszustand alle zu grösseren *Konglomeraten* zusammenfallen, die Moleküle im Gaszustand und im Flüssigkeitszustand also identisch sind. Zum Kern der *van der Waals'schen* Vorstellungen gehört aber die Voraussetzung, dass gar keine Konglomeraten vorkommen, nicht notwendig. Bei Berücksichtigung eventueller Bildung von *komplexen Molekülen* aus einem Teil der einfachen (Änderung von R_w , vergl. Nr. 18c), welche *van der Waals* in seinen späteren Arbeiten ins Auge gefasst hat²³⁵⁾, wird die *van der Waals'sche* Gleichung (entsprechend Nr. 18c) modifiziert, der Charakter der kontinuierlichen Reihe isothermischer Gleichgewichtszustände bleibt aber bestehen, wenn nur die Zahl der Konglomerate (vergl. Nr. 49) bei derselben Temperatur eine kontinuierliche Funktion der Dichte ist (sei es sogar mit imaginären Zwischenzuständen, vergl. Fussn. 811, oder mit solchen, die statistisch, eventuell auf Grund der Anforderungen des Strahlungsgleichgewichtes, eine mit Unmöglichkeit gleichbedeutende Unwahrscheinlichkeit haben). Ebenso steht es mit den Änderungen, welche die Moleküle unter dem kinetischen Druck (vergl. Nr. 43) und bei der gegenseitigen Annäherung erleiden können²³⁶⁾. Da dann graduelle Änderungen entweder der Zahl der Konglomerate oder der Moleküle selbst oder beider mit Temperatur und Volumen auch innerhalb des Gaszustandes anzunehmen sind, kann man auch bei dieser erweiterten *van der Waals'schen* Auffassung des gasförmigen und des flüssigen Zustandes noch mit demselben Recht von der Identität der letzteren sprechen als von der Identität des gasförmigen Zustandes an und für sich²³⁷⁾.

235) *J. D. van der Waals* [a] p. 179. Vergl. Nr. 49c.

236) Dieselben können, wie *van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82, zeigte, Erscheinungen von derselben Art wie das Zusammenfallen von Molekülen hervorbringen.

237) Über Einwände, die sich meist an Betrachtungen über den kritischen Zustand knüpfen, vergl. Fussn. 239.

Die Annahme besonderer *liquidogener* und *gasogener* Moleküle (*de Heen*,

24. **Behauptete Unbestimmtheit gewisser fluider Zustände bei gegebenem p und T .** Dass das Volumen einer gegebenen Gewichtsmenge in homogenem Gleichgewicht bei gegebenem p und T , wenn auch mehrdeutig, doch jedenfalls bestimmt ist, ist ein grundsätzlicher Teil der *van der Waals'schen* Anschauungen. Nach *de Heen* ²³⁸⁾ wäre dasselbe aber in unmittelbarer Nähe vom kritischen Punkt auch noch — ob vorübergehend ist nicht klar ausgesprochen — abhängig von dem Verhältnis, in dem die Substanz vor der letzten Erwärmung bis über die kritische Temperatur in flüssiger und gasförmiger Phase geteilt war. Ref. scheinen die vorliegenden Untersuchungen ²³⁹⁾ ganz ungenügend, um Zweifel an der Richtigkeit der *van der Waals'schen* Anschauung zuzulassen. Dass eine gewisse Zeit notwendig ist, bevor sich der von *van der Waals* gedachte Gleichgewichtszustand in jedem Volumenelement für sich nach irgend einer Änderung einstellt, scheint à priori nicht zu bezweifeln, nur scheint diese Zeitdauer bei reinen und einer chemischen Zersetzung nicht unterliegenden Stoffen kleiner als die, welche notwendig ist, um Druck- und Temperaturgleichgewicht zwischen

vergl. Fussn. 238 und Fussn. 563), oder *Liquidonen* und *Gasonen* (*Traube*, vergl. Fussn. 498 und 1065), wird zwar von diesen Forschern notwendig geachtet für die Erklärung verschiedener Verhältnisse (für die experimentellen Grundlagen dieser Theorien vergl. aber Fussn. 239), ist aber nicht zu einer Zustandsgleichung gearbeitet. (Vergl. weiter Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31).

238) *P. de Heen*. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 31 (1896), p. 147.

239) Für eine Übersicht derselben siehe *E. Mathias* [g] p. 19 u. f., *Winkelmann's* Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 837, *J. P. Kuenen* [c], *G. H. Fabius*, Diss. Leiden 1908, wozu noch zu erwähnen *F. B. Young*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793. Die besonders charakteristischen Versuche von *Galitzine*, von *de Heen* und von *Teichner* wurden genügend widerlegt (*de Heen* gibt dies, Bull. Acad. Roy. de Belg. Classe d. Sc. 1907, p. 859, für reine Stoffe zu) von denen von *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 8 (1893), 11 (1894), von *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 68 (1901), und von demselben und *G. H. Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), vergl. auch *W. H. Keesom* [a] p. 50, indem die *abnormalen Erscheinungen beim kritischen Punkt* Temperaturunterschieden und nicht gleichgewichtsmässiger, erst durch lange dauernde Diffusion [nach *Gouy*, Paris C. R. 116 (1893), p. 1289, mehrere Tage, vergl. *P. Duhem*, Paris C. R. 134 (1902), p. 1272] sich ausgleichender Verteilung kleiner Quantitäten Beimischung [für den Einfluss dieser vergl. die Berechnungen von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 10 (1904), vergl. weiter Nr. 67e] zugeschrieben werden (vergl. Fussn. 572). Auch die von *W. P. Bradley*, *A. W. Browne* und *C. F. Hale*, Phys. Rev. 27 (1908), p. 90, beobachteten Erscheinungen sind hierauf zurückzubringen.

Nach den statistischen Betrachtungen Nr. 46 u. f. ist der Zustand streng genommen von der Molekülzahl abhängig, bei grosser Zahl aber nur äusserst wenig.

den verschiedenen Volumenelementen herzustellen²⁴⁰), so dass sie durch die Beobachtungen nicht festgestellt werden kann.

25. Die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische²⁴¹). a) *Van der Waals*²⁴²) hat seine Zustandsgleichung erweitert für binäre Gemische. Für solche mit dem molekularen Gehalt x an der Komponente mit dem Molekulargewicht M_a , und $y = 1 - x$ an der Komponente mit dem Molekulargewicht M_b (Nr. 1c), wird dieselbe²⁴³):

$$p = \frac{R_{w\ominus} T}{v_{\ominus} - b_{w\ominus} x} - \frac{a_{w\ominus} x}{v_{\ominus}^2} \quad (14)$$

$$\text{mit } a_{w\ominus} x = a_{w\ominus aa} x^2 + 2a_{w\ominus ab} x(1-x) + a_{w\ominus bb} (1-x)^2 \quad (15)$$

und nach *Lorentz*²⁴⁴)

$$b_{w\ominus} x = b_{w\ominus aa} x^2 + 2b_{w\ominus ab} x(1-x) + b_{w\ominus bb} (1-x)^2, \quad (16)$$

240) *E. Mathias*, J. de phys. (4) 2 (1903), p. 172, nimmt an, dass eine längere Zeit notwendig ist, um liquidogene in gasogene Moleküle zu dissoziieren. [Vergl. *Ph. Kohnstamm*, J. chim. phys. 3 (1905), p. 694]. Es würde demnach in die Änderung einer Phase eine Reaktionszeit zu konstatieren und Dampf und Flüssigkeit als chemisch verschiedene (vergl. *Nernst* [c] p. 38 und 286) Phasen, wie etwa allotrope Modifikationen, zu betrachten sein. Diese, nach Ansicht von Ref. notwendige, Konsequenz wird nicht gezogen. Von unseren Betrachtungen sind derartige Reaktionen ausgeschlossen.

241) Wir behandeln die Gemische (vergl. Nr. 1c) nur insoweit sie für die Kenntnis der Zustandsgleichung und ihre graphische Behandlung bis jetzt in Betracht gezogen sind (vergl. Nr. 33b, Abschn. IVb und Nr. 75). Weiter sei für ternäre und quaternäre Gemische auf die Arbeiten *Schreinemakers*'s, ZS. physik. Chemie 22 (1897) u.s.w., *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c]; *J. D. van der Waals* [e] Febr.—Juni 1902, p. 544, 665, 862, 88, 224, vergl. auch *B. M. van Dalfsen*, Diss. Amsterdam 1906, verwiesen, für binäre Gemische weiter *J. D. van der Waals* [b] und viele Art. in Amst. Akad. Versl., vergl. auch Rapports congr. internat. de phys. Paris 1900, t. 1, p. 583, *J. P. Kuenen* [b], wohin wir auch für die sämtliche Litteratur verweisen, *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b].

242) *J. D. van der Waals*, Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes, Arch. Néerl. 24 (1890), p. 1. Aufgenommen in *van der Waals* [b].

243) Die Notwendigkeit, das theoretische Normalvolumen als Volumeneinheit zu Grunde zu legen, wurde betont von *J. E. Verschaffelt*²⁵), vergl. auch *J. D. van der Waals* [b] p. 79 und diesen Art. Fussn. 4.

244) *H. A. Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 127. *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 95, berechnete für harte kugelförmige Moleküle und *van der Waals*'sche Kräfte (Nr. 30d) den zweiten Stosskoeffizienten ϕ_{s2x} (Nr. 30b, vergl. Nr. 40a); *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1908, p. 107, kam zu demselben Resultat nach der *Gibbs*'schen Methode (Nr. 46c); dieser Koeffizient wurde aber noch nicht geprüft.

wo die Grössen a_{wab} , b_{wab} sich auf die gegenseitige Wirkung der Moleküle beider Komponenten beziehen ²⁴⁵), und a_{waa} , . . . b_{wbb} die Grössen a_w , b_w für die Komponenten für sich darstellen ²⁴⁶). Die Gleichung wurde in erster Reihe zur Ableitung (Nr. 3c) der Koexistenzbedingungen (siehe hierfür Abschn. IVb) aufgestellt. Wir wollen hier nur die von der Gleichung unmittelbar dargestellten homogenen Zustände ins Auge fassen. *Van der Waals* hat dieselben später ²⁴⁷) einer Untersuchung unterzogen und dabei aus der Zustandsgleichung ein paar Annäherungsgesetze abgeleitet, die er an den Messungen von *Kuener*, *Verschaffelt* und *Quint* ²⁴⁸) prüfte. Er leitete aus der Zustandsgleichung in erster Annäherung (Beschränkung in der Entwicklung nach v^{-1} auf das Glied mit Φ_{s1} Nr. 30b) ab, dass die Abweichungen vom *Dalton'schen* Gesetze (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22, V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 4): $p_a \left(\frac{v}{x}, T \right) + p_b \left(\frac{v}{1-x}, T \right) - p_x(v, T)$ (die *Druckkontraktion*, weil die Glieder p_a und p_b die Drucke der Komponenten bei den angegebenen Werten von Volumen und Temperatur, die *Partialdrucke*, p_x den Druck des Gemisches darstellt), denselben Verlauf und dieselbe Grössenordnung haben als die Abweichungen vom *Boyle'schen* Gesetz bei den Komponenten, sodann dass die von *Amagat* ²⁴⁹) aufgestellte Regel: $x v_a T_p + (1-x) v_b T_p - v_x T_p$ (die *Volumkontraktion*) = 0, oder die von *van der Waals* selbst aufgestellte: $p_x v T = x p_a v T + (1-x) p_b v T$ (ein Stoff übt in einem Gemisch denselben Druck aus wie wenn die Moleküle der andern

245) Für harte Kugel wäre $2b^{1/2} w_{\Theta ab} = b^{1/2} w_{\Theta aa} + b^{1/2} w_{\Theta bb}$. Für qualitative Rechnungen wurde manchmal $2b_{w\Theta ab} = b_{w\Theta aa} + b_{w\Theta bb}$, daher $b_{w\Theta x} = b_{w\Theta aa} x + b_{w\Theta bb} (1-x)$, und $a^2_{w\Theta ab} = a_{w\Theta aa} \cdot a_{w\Theta bb}$ [*B. Galitzine*, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 770, *D. Berthelot*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1703, 1857] gesetzt [vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 11 (1906)]. Diese Beziehungen werden aber von der Erfahrung nicht verifiziert (vergl. *J. D. van der Waals*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1856, und [e] Febr. 1907, p. 696).

246) In den *van der Waals'schen* und diesen direkt sich anschliessenden Arbeiten werden diese Grössen durch a_1 oder a_{11} , a_{12} , a_3 oder a_{23} , bzw. b_1 u. s. w., angegeben. Wir werden weiter abkürzen zu a_{waa} u. s. w.; ebenso wird $a_{w\Theta x}$ u. s. w. abgekürzt zu a_{wx} , b_{wx} , R_{wx} .

247) *J. D. van der Waals* [e] Nov., Dez. 1898, März 1899, p. 239, 281, 469, [b] p. 53—89.

248) *J. P. Kuener* [a]. *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), 47 (1899); Diss. Leiden (Dordrecht) 1899. *N. Quint Gzn*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1899, p. 57; Diss. Amsterdam 1900. Vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 53.

249) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 127 (1898), p. 88. v_a und v_b beziehen sich auf dieselbe Molekülzahl wie v_x , also $v_{x=1} = v_a$.

Komponente durch eigene Moleküle ersetzt wären), relativ beträchtlich kleinere Abweichungen von dem wirklichen Verhalten wie das *Dalton'sche* Gesetz aufweisen ²⁵⁰).

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt T_{kx}, p_{kx}, v_{kx} im Isothermen-
diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammen-
setzung ²⁵¹) [Nr. 9b, für die Hauptzustandsgleichung mit von v und T
unabhängigen a_{wx}, b_{wx} und R_{wx} werden T_{kx}, p_{kx}, v_{kx} durch Gl. (9) bestimmt
mit a_{wx}, b_{wx}, R_{wx} ²⁴⁶) statt a_w, b_w, R_w], fällt im Allgemeinen in das
unstabile Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung
verloren ²⁵²). Für dessen Bedeutung für das Gesetz korrespondirender
Zustände vergl. Nr. 26c.

b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.

26. Die *reduzierte thermische Zustandsgleichung*. a) Indem *van der Waals* ²⁵³) in Gl. (6) für einen einkomponentigen Stoff mit den kritischen Grössen p_k, T_k, v_k die durch

$$p = \frac{p}{p_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad v = \frac{v}{v_k} \quad (17)$$

definirten ²⁵⁴), von den gewählten p, v, T -Einheiten unabhängigen Grössen: *reduzierten Druck, reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* einführte, erhielt er mit Gl. (9):

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (18)$$

Es ergab sich seine *reduzierte Zustandsgleichung* also als unabhängig von der Natur des betreffenden Stoffes. Wenn man den Druck in Teilen des kritischen Druckes, das Volumen in Teilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Teilen der kritischen absoluten Temperatur ausdrückt, so wird nach dieser Ableitung die Zustands-

250) Für die weitere Diskussion vergl. *van der Waals* Fussn. 247. Vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 13 (1906).

251) Kürzer: *isomignischer kritischer Punkt*. Auch wohl *kritischer Punkt für das homogene Gemisch*, von *J. P. Kuenen* [b] p. 75 *einheitlicher kritischer Punkt* genannt.

252) Eine Ausnahme vergl. *van der Waals* [a] p. 116/117. Vergl. Nr. 67b.

253) *J. D. van der Waals*. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp- en vloeistofflijnen u.s.w. Over de coefficienten van uitzetting en van samendrukking u.s.w. Amsterdam Akad. Verh. 1880. Weiter [a] p. 137.

254) V entspricht in reduzierten Grössen $\mathfrak{V} = V/v_k$ (vergl. Nr. 64).

Van der Waals wird zu dieser folgenreichen Substitution wohl dadurch gekommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der verschiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).

gleichung für alle Körper dieselbe. Das den Stoffen Eigentümliche, das „Spezifische“ ist aus der reduzierten Gleichung weggefallen ²⁵⁵).

In ähnlicher Weise wie die reduzierten Werte der Zustandsgrößen p , v , T kann man auch *den reduzierten Wert* irgend einer homogen dimensionierten, einer *reduzierbaren*, Funktion derselben (oder der Differentiale und Integrale einer solchen Funktion derselben) bestimmen, indem man diese Funktion entweder aus p , v , t bildet, oder die aus p , v , T gebildete Funktion durch eine gleich dimensionierte Form von p_k , v_k , T_k teilt. Für gleiche Werte von p , v , t sind auch die reduzierten Werte von reduzierbaren Funktionen dieselben.

Zustände, für welche zwei den Zustand bestimmende reduzierte Größen (z. B. t und v , oder t und p wenn die Mehrdeutigkeit bei letzteren durch eine nähere Bestimmung gehoben ist) denselben Wert haben, nennt *van der Waals übereinstimmende* oder *korrespondierende* Zustände. Das *van der Waals'sche* Gesetz der korrespondierenden Zustände sagt aus, dass in *korrespondierenden Zuständen verschiedener Stoffe die Werte derselben reduzierten Funktionen der Zustandsgrößen gleich sind*. So z. B. bei gleichem t und v : p , $\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t}$ [*reduzierter Spannungskoeffizient*⁹⁴⁵],

$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$ [*reduzierter Ausdehnungskoeffizient*⁹⁴⁵], vergl. Nr. 86d),

— $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ (*reduzierte Kompressibilität*, vergl. Nr. 86f).

So ergibt sich aus dem *Maxwell'schen* Kriterium in reduzierten Größen,

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p \, dv + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0, \quad (19)$$

auf Gl. (18) angewendet, dass die *reduzierte Dichte des gesättigten Dampfes* (vergl. Nr. 86b), die *reduzierte Flüssigkeitsdichte* (vergl. Nr. 86b) und die *reduzierte Dampfspannung* (vergl. Nr. 84), und weiter [nach Gl. (138) Enc.

V 3, Art. *Bryan*] die *reduzierte Verdampfungswärme* $l = \frac{\lambda_{\Gamma}}{p_k v_{k\Gamma}}$ ²⁵⁶)

²⁵⁵) Vergl. Fussn. 270, und *J. D. van der Waals* [a] p. 137. Vergl. auch das von *van der Waals*, Deutsche Revue März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161, entworfen Bild der verschiedenen Stoffe als verschiedener Individuen eines selben Geschlechts. Ein anderes Bild *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904).

²⁵⁶) Von *van der Waals* [a] p. 147 gegeben in der Form: $\frac{\lambda_M}{T_k} = f_5(t)$.

Hiermit gleichbedeutend die von *Darzens* ⁶⁹⁰) abgeleitete Beziehung: $\frac{\lambda_M}{T} = f_6(t)$.

für alle Stoffe dieselbe Funktion der reduzierten Temperatur sind, also

$$p_{\text{koex}} = f_1(t), \quad v_{\text{vap}} = f_2(t), \quad v_{\text{liq}} = f_3(t), \quad l = f_4(t) \quad (20)$$

$$\text{und auch } \mathfrak{M}_p = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_{\text{vap}}} + \frac{1}{v_{\text{liq}}} \right) \text{ angenähert} = a_d + b_d t, \quad (21)$$

sodass auch die *reduzierten Konstanten der Mittellinie* gleich sind, vergl. Gl. (11) und Nr. 85.

b) Obgleich die Zustandsgleichung (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w , wie *van der Waals* schon betonte (vergl. Nr. 30b), der Ableitung nach nicht mehr für $v < 2b_w$ oder $v < \frac{2}{3} v_k$ gültig sein kann, und dementsprechend auch bei der Vergleichung mit der Beobachtung (vergl. Nr. 19 und Abschn. II d) ziemlich grosse Abweichungen aufgefunden wurden, fand *van der Waals* das aus derselben abgeleitete Gesetz der korrespondierenden Zustände weit ausserhalb des für die Anwendung von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w geeigneten Gebietes mit auffallender Annäherung bestätigt²⁵⁷⁾ (vergl. Nr. 5b). Schreiben wir für irgend einen Stoff die genauere reduzierte Zustandsgleichung, nach welcher viele Forscher gesucht haben (vergl. Abschn. II d), an Stelle von Gl. (18):

$$p = f(v, t), \quad (22)$$

so ist nach dem Korrespondenzgesetz diese Gleichung für alle²⁵⁸⁾ Stoffe mit grosser Annäherung dieselbe. Sämtliche thermischen und aus der thermischen Zustandsgleichung ableitbaren kalorischen Eigenschaften^{56) 259)} der Stoffe sind in dieser Gleichung enthalten²⁶⁰⁾. Man hat, um für irgend einen Stoff die individuellen Eigenschaften zu finden, nur mit den ihm eigenen Werten²⁶¹⁾ von T_k , p_k [oder aus diesen berechneten, wie v_k oder auch a_w und b_w nach Gl. (9)] von den nach Gl. (22) bestimmten reduzierten auf die nicht reduzierten Werte zurück zu gehen.

Wir haben gesehen (Nr. 19 und Nr. 22), dass die empirische Zu-

257) *J. D. van der Waals* [a] Kap. XII und XIII. Über die Bedeutung des Gesetzes auch *E. Mathias*, Travaux récents sur la continuité des états gazeux et liquide et sur la notion généralisée d'états correspondants, Tours (Impr. Deslis Frères) und *J. Dewar*, B. A. Report 1902, p. 29.

258) Die Abweichung von Gl. (18) ist also für alle Stoffe annähernd dieselbe (vergl. Fussn. 254). Für die Ausnahmen siehe Nr. 85.

259) Diese hängen nicht wie γ_{vA} (vergl. Nr. 54 und 57) von Änderungen in der inneren Energie der Moleküle im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 89a) ab.

260) „Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen“ (*Nernst* [c] p. 225).

261) Wie diese Grössen auf Grund von Nr. 28b aus Teilen der Zustandsfläche gefunden werden siehe Nr. 83.

standsgleichung der im fluiden Zustand vorkommenden Stoffe von der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w qualitativ oder, wie man sagen kann, in erster Annäherung gegeben wird. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gestattet in zweiter Annäherung für alle nicht assoziierten (Nr. 35) Stoffe die thermischen Eigenschaften vorherzusagen oder m. a. W. ihre empirische Zustandsgleichung zu geben, wenn man die empirische Zustandsgleichung für einen kennt. Die Genauigkeit, mit welcher dies geschieht, ist für viele Stoffe überraschend gross. Dies hat gemacht, dass das Korrespondenzgesetz weiterhin die Grundlage für das vergleichende Studium der verschiedenen Stoffe geworden ist.

c) Später (vergl. Nr. 33b) hat sich noch herausgestellt, dass auch die binären Gemische in vielen Fällen unter das Korrespondenzgesetz gebracht werden können, entsprechend der Tatsache, dass die Anwendung derselben Transformation, welche von Gl. (6) zu Gl. (18) führt, auf Gl. (14) mit p_{kx}, T_{kx}, v_{kx} ebenfalls Gl. (18) ergibt.

27. **Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit** ²⁶²). *Kamerlingh Onnes* ²⁶³) zeigte, dass die Gleichheit der reduzierten Zustandsgleichung verschiedener Stoffe mit Umgehung der Aufstellung der Zustandsgleichung selber abgeleitet werden kann auf Grund folgender Voraussetzungen:

1. die Moleküle der verschiedenen Stoffe sind gleichförmige, vollkommen harte, elastische Körper; 2. die Fernkräfte, welche sie ausüben, gehen von homologen Punkten aus und sind proportional derselben Funktion homologer Abstände von diesen; 3. die absolute Temperatur ist der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional.

262) Vergl. Enc. IV 6, Art. *Stächel*, Nr. 8. Für Anwendungen dieses Prinzips auf Hydrodynamik und Aerodynamik, bei denen aber nur die Ähnlichkeit molarer, nicht molekularer Ausbreitungen in Betracht gezogen ist, siehe z. B. *Smoluchowski*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 667; *Jouguet*, J. école polytechn. sér. 2, 10ième cah. (1905), p. 79, Paris C. R. 145 (1908), p. 475, 500. Bemerkt sei noch, dass es Andeutungen gibt, dass das Ähnlichkeitsprinzip auch auf den Magnetismus, sowie auf Systeme stationär sich bewegender Elektronen [*P. Weiss*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 661, Physik. ZS. 9 (1908), p. 358, *H. Kamerlingh Onnes* und *Alb. Perrier*, Leiden Comm. Nr. 124a (1911), *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), § 7, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 26 u. f.], und demgemäss auf die Zustandsgleichung der Elektronen, auszudehnen ist.

263) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 22, [d] p. 112.

Bei Betrachtungen über die mechanische Ähnlichkeit sind korrespondirende Massen bei zwei Stoffen proportional den Molekulargewichten, korrespondirende Längen proportional homologen Abständen in den Molekülen, korrespondirende Zeiten proportional denjenigen zu setzen, in welchen je zwei Moleküle bei diesen beiden Stoffen in homologe Stellung gebracht über eine homologe Strecke einander entgegen fallen würden. Auf diesen, jedem Stoff eigenen, seinen *spezifischen, Einheiten* kann man ein absolutes Maasssystem aufbauen. Korrespondirende Werte von irgend einer Grösse für zwei Stoffe sind die, welche, jede in dem dem Stoff eigenen, dem spezifischen Maasssystem gemessen, durch denselben Zahlenwert angegeben werden. *Mechanisch korrespondirende Zustände von stationär sich bewegendenden Molekülschaaren* sind solche, bei welchen gleichzählige Schaaren geometrisch ähnlicher Moleküle in korrespondirende Räume (dem Volumen der Moleküle proportional) gebracht werden, also *geometrisch stationär ähnlich* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke geworden sind, die Moleküle korrespondirende Kräfte ausüben, und bei denen weiter, dadurch dass die mittleren Geschwindigkeiten auf korrespondirende Werte gebracht worden sind, auch die *mechanisch stationäre Ähnlichkeit* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeitlänge erreicht ist. Denken wir uns eine Schaar von n Molekülen mit dem Molekulargewicht 1, mit einer gewissen den Molekülen eigenen Fundamentallänge 1, und mit einer solchen Fundamentalzeit als Einheit gemessen, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen denselben die Beschleunigung 1 erteilen, wenn man sie auf einen gewissen l Mal grösseren Abstand als die Fundamentallänge gebracht hat, denken wir uns weiter diese Schaar in stationäre Bewegung von einer gegebenen mittleren lebendigen Kraft $T_{(1)}$ gebracht in einem gegebenen Raum $V_{(1)}$. Die Lösung des kinetischen Problems: den Druck zu berechnen, den diese Schaar auf die Wände ausübt, ist noch nicht gefunden, und ist gewiss nur schwer zu erhalten. Aber wäre sie als $p_{(1)} = f(V_{(1)}, T_{(1)})$ gegeben, so finden wir aus dieser unmittelbar die Lösung desselben Problems für eine Schaar mit denselben Zahlen n und l , aber bestehend aus Molekülen mit den Massen M , der Fundamentallänge L und der Fundamentalzeit Z . Wird diese Schaar in $V_{(1)}$ Raumeinheiten $[L^3]$ bei $T_{(1)}$ Temperatureinheiten $[L^2 M Z^{-2}]$ gebracht, so ist der Druck $p_{(1)}$ Druckeinheiten $[L^{-1} M Z^{-2}]$ ²⁶⁴).

264) Wir deuten die auf die Grundeinheiten L, M, Z aufgebauten absoluten Einheiten mit ihren Dimensionsformeln an.

Für zwei natürliche Systeme von derselben Molekülzahl ergeben sich dementsprechend identische Zustandsgleichungen, wenn man die Volumina durch die korrespondirenden Einheiten $[L^3]$, die Temperaturen durch die korrespondirenden Einheiten $[L^2 M Z^{-2}]$, die Drucke durch die korrespondirenden Einheiten $[L^{-1} M Z^{-2}]$ misst²⁶⁵).

28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der p, V, T -Flächen für die verschiedenen Stoffe ergibt sich unmittelbar, wenn man die mechanische Ähnlichkeit der Molekülsysteme annimmt.

a) Die auf die molekulare Gewichtsmenge sich beziehenden Flächen für zwei verschiedene, durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellbare Stoffe können durch lineare Vergrößerung in der Richtung der Koordinatenachsen in einander übergeführt werden. Von diesen Veränderungen sind der Ableitung nach nur zwei unabhängig. Denn die Masseneinheiten M sind durch die Molekulargewichte, d. h. die chemische Natur der Stoffe, festgelegt, wir können zur Abänderung der Flächen also nur über L und Z (Nr. 27) verfügen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, über $[L^3]$ und $[L^2 M Z^{-2}]$, sodass, wenn eine diesen entsprechende passende Veränderung nach V und T vorgenommen ist, diejenige nach p , welche die Flächen zum Zusammenfallen bringt, gegeben ist. Entsprechende Punkte auf den p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe, welche den Bedingungen der Ähnlichkeit unterliegen, stellen übereinstimmende oder korrespondirende Zustände dieser Stoffe dar. Umgekehrt sind aus den Koordinaten irgend zweier korrespondirender Punkte, p_1, V_1, T_1 und p_2, V_2, T_2 , welche an einer Eigenschaft, die bei der affinen Transformation ungeändert bleibt, zu erkennen sind, die Verhältniszahlen der Vergrößerung, die *Ähnlichkeitskoeffizienten*, abzuleiten, welche die Flächen zum Zusammenfallen bringen²⁶⁶).

Das einfachste Beispiel²⁶⁷ eines derartigen Punktes ist der kritische [auf Grund von Gl. (10)], die Ähnlichkeitskoeffizienten sind dann die Verhältnisse der kritischen Drucke, Volumina und Temperaturen, und die Zahlen, durch welche man Druck, Volumen und Temperatur zu

265) Dasselbe gilt natürlich, wenn man statt zweier korrespondirender Einheiten gleiche Vielfache derselben nimmt.

266) Nimmt man einen willkürlichen Punkt p_i, V_{Mi}, T_i der Fläche, so hat nach dieser Ableitung in den mit diesem übereinstimmenden Punkten bei allen Stoffen $\frac{p_i V_{Mi}}{T_i}$ denselben Wert.

267) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 17, [d] p. 109.

teilen hat, um die p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe auf denselben Maassstab zu reduzieren und so zum Zusammenfallen zu bringen, sind dann der kritische Druck, das kritische Volumen und die kritische Temperatur ²⁶⁸), und korrespondirende Zustände solche mit gleichen reduzierten Zustandsgrössen ²⁶⁹). Die reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 26b) ist also, wie das Korrespondenzgesetz aussagt, für alle den Bedingungen der Ähnlichkeit genügende Stoffe dieselbe.

Die weitgehende Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes scheint darin zu wurzeln, dass die bei dieser Ableitung zu Grunde gelegte Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit über ein grosses Gebiet für die hier in Betracht kommenden Fragen der Wirklichkeit genügend entspricht. Jener Gültigkeit wäre dann dadurch eine Grenze gesteckt, dass neben der einen Längen- oder Zeiteinheit auch eine andere für das Problem von Bedeutung wird.

b) Die Bemerkung, dass die affine Verwandtschaft der p, V, T -Flächen mit dem Gesetz der korrespondirenden Zustände äquivalent ist, wurde später noch in verschiedener Form wieder ausgesprochen.

So zeigt *L. Natanson* ²⁷⁰), dass die Zustandsgleichungen aller dem Gesetz der korrespondirenden Zustände gehorchender Stoffe „das Spezifische verlieren werden, wenn man die Zustandsgrössen in den entsprechenden irgend zweier korrespondirender Punkte ausdrückt.“ Zu demselben Resultat kamen später *P. Curie* ²⁷¹), *Meslin* ²⁷²) und *Amagat* ²⁷³).

Meslin beweist weiter, in's Geometrische übersetzt, dass für die affine Verwandtschaft der Zustandsgleichungen genügt, dass dieselben, so lange p, v, T in nicht näher spezifizierten Einheiten ausgedrückt

268) Bei einer erweiterten Auffassung des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) werden statt für das ganze Gebiet gültige Ähnlichkeitskoeffizienten Ähnlichkeitsfunktionen eingeführt. Für die kritischen Reduktionsgrössen, als diesen Ähnlichkeitsfunktionen entsprechende Funktionen von v und T aufgefasst, vergl. Nr. 38b.

269) *D. Berthelot*, *J. de phys.* (4) 2 (1903), p. 186, empfiehlt für Fragen, die Energie betreffend, der Einfachheit der Formeln wegen den Punkt im $p v, p$ -Diagramm, wo die Kurve $p v = R T$ eine der $p v$ -Achse parallele Tangente hat; *Kirstine Meijer* ³³⁵) nimmt (um die Unsicherheit in der Bestimmung des kritischen Zustandes zu umgehen) den Dampf- oder den Flüssigkeitszustand, bei welchem $v_{\text{vap}} = 100 v_{\text{liq}}$.

270) *L. Natanson*. *Paris C. R.* 109 (1889), p. 890; *ZS. physik. Chem.* 9 (1892), p. 26. Das Spezifische ist in die Maasse übergegangen (vergl. Fussn. 255).

271) *P. Curie*. *Arch. d. sc. phys. et natur.* (3) 26 (1891), p. 13.

272) *G. Meslin*. *Paris C. R.* 116 (1893), p. 135.

273) *E. H. Amagat*. *Paris C. R.* 124 (1897), p. 547; *Rapp. Congr. intern. de phys.* Paris 1900, t. 1, p. 551.

sind und sich auf eine nicht näher bestimmte Gewichtsmenge beziehen, nicht mehr als *drei* individuelle Konstanten enthalten. Dass hierbei von drei Konstanten die Rede ist, sagt nicht etwas Allgemeineres aus als die unter *a* gegebene kinetische Ableitung, welche nur *zwei* individuelle Konstanten für die affine Transformation der dort betrachteten Flächen zulässt. Denn die drei individuellen Konstanten, die für willkürliche der *Meslin*'schen Bedingung genügende Flächen existieren können, sind nicht unabhängig, wenn die Flächen wirklich Zustandsgleichungen darstellen sollen, und also in dem *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) das *Avogadro*'sche Gesetz zu erfüllen haben. Durch die Beziehung $\frac{p_1 v_{M1}}{T_1} = \frac{p_2 v_{M2}}{T_2}$ bleiben bei gegebenen Stoffen nur zwei

Verhältnisse zur Verfügung, wenn man die Zustandsfläche für die molekulare Menge des einen Stoffes in die entsprechende des andern affin transformieren will. Dem entspricht das oben unter *a* angeführte Resultat, dass bei ähnlichen Systemen neben der gemeinschaftlichen reduzierten Zustandsgleichung zwei für jeden Stoff individuelle Konstanten, wie a_w und b_w von *van der Waals*, das Verhalten der verschiedenen Stoffe von gegebenem, für den *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) geltenden Molekulargewicht nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände festlegen.

29. Weitere Folgerungen aus der mechanischen Ähnlichkeit²⁷⁴⁾.

a) Die freie Oberflächenenergie ψ_σ (entsprechend der Schreibweise $\mathfrak{F}_{VT} = \psi$, vergl. Fussn. 95 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, p. 74, abgekürzt für freie Energie der Flächeneinheit, $\mathfrak{F}_{VT\sigma}$) der Grenzschicht zwischen der Flüssigkeit und der gesättigten Dampfphase, in die sich das System der Moleküle von Nr. 27 bei seiner stationären Bewegung behufs Erreichung der meist stabilen Bewegungsart unter gewissen Bedingungen teilt, ist durch die Daten dieses mechanischen Systems bedingt. Es gehört also die freie Oberflächenenergie (= Oberflächenspannung) zu den reduzierbaren Funktionen, welche unter das Gesetz der korrespondierenden Zustände fallen. In übereinstimmenden Zuständen besteht demnach das Verhältnis^{275) 276)}:

²⁷⁴⁾ Folgerungen, welche Prozesse bei sich ändernder Temperatur oder Erscheinungen bei Gemischen betreffen, Nr. 62 und Abschn. IVb.

²⁷⁵⁾ Diese Beziehung wurde gleichzeitig von *van der Waals* [a] p. 176 und von

$$\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = M_1 Z_1^{-2} : M_2 Z_2^{-2} = T_{k_1} v_{Mk_1}^{-2/3} : T_{k_2} v_{Mk_2}^{-2/3}. \quad (23)$$

Hiernach muss z. B. die Änderung der reduzierten Oberflächenspannung, $T_k^{-1} \psi_{\sigma} v_{Mk}^{2/3}$, mit der reduzierten Temperatur für alle Stoffe dieselbe sein oder auch die in der kinetischen Auffassung ebenfalls null-dimensionierte Grösse ²⁷⁷⁾ $\frac{d}{dT} (\psi_{\sigma} v_{liq M}^{2/3})$.

b) Wie die freie Oberflächenenergie ist auch der Koeffizient der inneren Reibung η unter den Voraussetzungen von Nr. 27 reduzierbar. Derselbe wird definiert als die bei laminarer Strömung (Enc. IV 15, Art. *Love*, Nr. 16) pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgrösse, wenn der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu dieser Fläche 1 ist. Auf Grund dieser Definition folgt ²⁷⁸⁾:

$$\begin{aligned} \eta_1 : \eta_2 &= M_1 L_1^{-1} Z_1^{-1} : M_2 L_2^{-1} Z_2^{-1} = \\ &= M_1^{1/2} T_{k_1}^{-1/6} p_{k_1}^{2/3} : M_2^{1/2} T_{k_2}^{-1/6} p_{k_2}^{2/3}. \end{aligned} \quad (24)$$

Kamerlingh Onnes [c] p. 6, [d] p. 134 aufgestellt. Von *van der Waals* wurde dieser Schluss (in der Form $\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = T_{k_1}^{1/3} p_{k_1}^{2/3} : T_{k_2}^{1/3} p_{k_2}^{2/3}$) gezogen auf Grund von Betrachtungen über die Proportionalität des Radius der Wirkungssphäre mit dem der Moleküle. Eine neue Ableitung wurde von *van der Waals* [c], [d] p. 207 gegeben. Für die freie Oberflächenenergie wird daselbst mit Hilfe der Zustandsgleichung ein Ausdruck berechnet, welcher mit Berücksichtigung des Korrespondenzgesetzes zu übereinstimmenden Werten von ψ_{σ} führt.

276) Die von *Th. W. Richards* und *J. H. Mathews*, ZS. physik. Chem. 61 (1908), p. 449, gefundene Beziehung zwischen isothermischer Kompressibilität (Nr. 86f) und Oberflächenspannung verschiedener Stoffe: $\beta_T \psi_{\sigma}^{4/3} = \text{konst.}$, von der aber nicht deutlich ist, ob sie sich auf korrespondierende Temperaturen bezieht, deckt sich nicht mit dem Korrespondenzgesetz. Die *Cantor'sche* [Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 422] Beziehung, dass das Verhältnis vom Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung zum Ausdehnungskoeffizienten konstant sei, deckt sich nur damit, wenn man die Stoffe bei korrespondierenden Temperaturen vergleicht. Vergl. auch *Ter Gazarian* Fussn. 278.

277) In letzterer Form wurde die Reduzierbarkeit der freien Oberflächenenergie noch einmal durch ähnliche Betrachtungen, aber unabhängig, abgeleitet von *R. Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 448. Vergl. weiter Nr. 87b und Fussn. 378.

278) *H. Kamerlingh Onnes* [c] p. 8, [d] p. 134. Daselbst ebenfalls über molekulare Wärmeleitung.

Die Abhängigkeit der inneren Reibung (vergl. auch Fussn. 824) von Dichte und Temperatur (*thermkinetische* Zustandsgleichung) in der Nähe des kritischen Zustandes wurde von *E. Warburg* und *L. v. Bubo*, Ann. Phys. Chem. 17 (1882), p. 390, die innere Reibung der Flüssigkeit (unter dem Druck des gesättigten Dampfes) als Funktion der Temperatur bis nahe an $t = 1$ von *L. M. J. Stoel*, Leiden Comm. Nr. 2 (1891), Diss. Leiden 1891, festgestellt. Die Beziehung (24) wurde geprüft von *M. de Haas*, Diss. Leiden 1894, Leiden Comm. Nr. 12 (1894), von *H. Kamerlingh Onnes*, *ibid.*, und von *A. Heydweiller*, Ann. Phys. Chem. 59 (1896), p. 193. Einen Ansatz zur

30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewogender Molekülsysteme. *a)* Die weitgehende Bedeutung des Korrespondenzgesetzes legt es nahe bei dem Studium, welches zu der Darstellung von a_w , b_w und R_w als Funktionen von v und T (vergl. Nr. 18c und Nr. 22d) führt, dieses Gesetz in erster Reihe zu berücksich-

Konstruktion der thermokinetischen Zustandsfläche macht *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité des Liquides et des Gaz*, 2e partie, Paris 1907, p. 130.

Nach *M. Reinganum* [d] entsprechen die Koeffizienten der inneren Reibung der unvollkommenen Gase in übereinstimmenden Zuständen in der Tat derselben Funktion von \mathfrak{t} (vergl. Nr. 47c). Die reduzierte Konstante $c_B T_k^{-1}$ der von demselben gegebenen Formel [vergl. Nr. 47c, wegen einer für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur in Betracht kommenden Korrektur derselben vergl. *K. Rappenecker*, Diss. Freiburg i. Br. 1909, ZS. physik. Chem. 72 (1910), p. 695] ist, ebenso wie die reduzierte Konstante $c_S T_k^{-1}$ der Formel von *Sutherland* [Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 507: η proportional $T^{1/2} (1 + c_S T^{-1})^{-1}$], wenn man ein ausgedehntes Gebiet der reduzierten Temperatur in Betracht zieht, wohl als Funktion von \mathfrak{t} aufzufassen. Indessen machen die Messungen von *Bestelmeyer*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 944, des Koeffizienten der inneren Reibung von N_2 für \mathfrak{t} etwa von 0,65 bis 4,5 [vergl. *K. Schmitt*, Ann. d. Phys. (4) 30 (1909), p. 393, dagegen *A. O. Rankine*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 45] nicht wahrscheinlich [vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 142], dass die abweichenden Werte, die für H_2 und He gefunden sind, ganz dieser Veränderlichkeit mit \mathfrak{t} zuzuschreiben sind; es scheinen vielmehr diese Abweichungen der Nr. 34c behandelten Deviation der Zustandsgleichung für Stoffe mit tiefem T_k unterzuordnen zu sein.

A. Batschinski, ZS. physik. Chem. 37 (1901), p. 214, *Moscov Bulletin de la Soc. Imp. des Nat.* 16 (1902), p. 265, prüft die Ähnlichkeit für solche Flüssigkeiten, die seinem Gesetz des Viskositätsparameters ($E_\eta = \eta T^3 =$ unabhängig von T) folgen, durch die Formel $\frac{M^{1/2} T_k^{7/2}}{E_\eta (M R_r)^{2/3}} = \text{konstant}$, wo $M R_r$ die Molekularrefraktion ist. In ZS. physik. Chem. 75 (1911), p. 655 findet er die nicht aus der mechanischen Ähnlichkeit folgende Formel $\frac{T_k^{7/2} \rho_k^{1/2}}{E_\eta} = \text{konst.}$ besser erfüllt.

Die molekulare innere Reibung $\eta_{\text{liqM}}^{2/3}$, und molekulare innere Reibungsarbeit η_{liqM} [*T. E. Thorpe* und *J. W. Rodger*, London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 397; A 189 (1897), p. 71] sind nach Gl. (24) proportional $(M T_k)^{1/2}$ bzw. $(M T_k)^{1/2} v_{\text{Mk}}^{1/3}$. Die Temperaturen, bei denen $d\eta/dT$ für verschiedene Stoffe gleich wird (*Thorpe* und *Rodger* l.c.), sind nicht korrespondierende. *G. Ter Gazarian*, Paris C. R. 153 (1911), p. 1074, vergleicht den Koeffizienten der inneren Reibung, sowie u. a. (vergl. Fussn. 1035, 1054) auch die kapillare Steighöhe und die freie Oberflächenenergie (vergl. a), verschiedener Flüssigkeiten bei gleichen $T_k - T$.

Aus vorliegender Fussn. ist für Nr. 37 zu entnehmen, wie die innere Reibung als Kriterium der Ähnlichkeit dienen kann.

Weiter sei für die innere Reibung verwiesen auf *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité etc.*, 2 parties, Paris 1907, und den Art. von *Graetz*, *Winkelmann's Handbuch d. Phys.* 2te Aufl.; vergl. auch *E. C. Bingham* und *Fr. J. P. Harrison*, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 1, *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 197. Für dieselbe bei niedrigen Drucken: *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 75.

tigen. Halten wir zunächst fest an der strengen Gültigkeit desselben ²⁷⁹⁾, so müssen die soeben genannten Funktionen für verschiedene Stoffe übereinstimmende sein. Dies wird der Fall sein, solange die Voraussetzungen für die Ableitung der a_w , b_w und R_w bestimmenden Hilfsgleichungen bei der Zustandsgleichung den Annahmen, die wir der Ableitung des Korrespondenzgesetzes aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit in Nr. 27 zu Grunde gelegt haben, genügen. Wir haben uns also die Frage zu stellen, in welcher Weise die *van der Waals'schen* Voraussetzungen, um das betrachtete mechanische System einem wirklichen Stoff besser entsprechen zu lassen, durch andere erweitert und ersetzt werden können, ohne mit den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit in Streit zu kommen.

b) Zuerst sei aber noch bemerkt, dass schon auf Grund der Ableitung von Gl. (6) b_w vom Volumen abhängig sein muss. Die dieser Bemerkung entsprechende Auffassung von b_w als Volumfunktion, welche sich noch ganz innerhalb der Voraussetzungen von Nr. 27 und der näheren *van der Waals'schen* Voraussetzung, dass die anziehenden Kräfte durch ausschliesslich über die Oberfläche verteilte Kräfte, welche sich zu einem Kohäsionsdruck (Nr. 18a) zusammenfassen lassen ²⁸⁰⁾, bewegt, ist von *Kamerlingh Onnes* [a] p. 3 (1881) der Erweiterung von Gl. (6) zu Grunde gelegt. Derselbe betrachtete die von *van der Waals* wohl betonte aber ursprünglich bis $v = 2b_w$ herunter als in der Rechnung zu vernachlässigen betrachtete Veränderlichkeit von b_w mit v als Grund für die meist auffallenden Abweichungen zwischen der Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w und der Erfahrung und meinte, dass dieselbe deshalb in erster Reihe in die *van der Waals'sche* Rechnung zu berücksichtigen sei. Er denkt sich das Problem der Bewegung gleichförmiger, vollkommen elastischer, harter [kurz harter ²⁸¹⁾] Moleküle allgemein gelöst und an Stelle des *van der Waals'schen* Korrektionsfaktors $\frac{v}{v-b_w}$ (vgl. Nr. 18a) mit konstantem b_w in die Hauptzustandsgleichung die aus dieser Lösung folgende *Stossfunktion* ²⁸²⁾:

279) Die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz Abschn. IIc und VI.

280) Man denkt sich dabei eine die Moleküle einschliessende vollkommen harte elastische anziehungslose Wand (vergl. Fussn. 167).

281) Dies zur Unterscheidung von den in Nr. 43 eingeführten *van der Waals'schen* Molekülen mit innerer Beweglichkeit.

282) Was in diesem Artikel der übersichtlichen Darstellung wegen Stosskorrekionsfunktion genannt wird, wurde in der erwähnten Arbeit *Stossfunktion* genannt.

$$\Phi_s = \frac{v}{v-b_w} = 1 + \Phi_{s1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + \Phi_{s2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^2 + \dots \quad (25)$$

eingeführt (wo b_{wA} der Wert von b_w im *Avogadro'schen* Zustand, Nr. 39a), welche nach diesen Voraussetzungen in übereinstimmenden Zuständen für alle Stoffe dieselbe sein muss²⁸³). Die Zustandsgleichung wird dann¹⁷⁴)

$$p = \frac{R T}{v} \Phi_s \left(\frac{b_{wA}}{v}\right) - \frac{a_w}{v^2} \quad (26)$$

oder mit Einführung einer *Stosskorrektionsfunktion*²⁸²) \mathcal{X}_s , welche für nicht zu grosse Dichten (solche bis etwa $2 \rho_k$)

$$\mathcal{X}_s = 1 + \mathcal{X}_{s1} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^2 + \mathcal{X}_{s2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^3 + \dots \quad (27)$$

zu setzen wäre,

$$p = \frac{R T}{(v-b_{wA}) \mathcal{X}_s \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)} - \frac{a_w}{v^2}. \quad (28).$$

Mit Hilfe dieser Gleichung liess sich erklären, was aber durch Anwendung des Ähnlichkeitssatzes in ausgedehnterem Maasse (Nr. 27) geschieht, dass die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes viel weiter reicht als die Anwendbarkeit von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w (vergl. Nr. 19). Auch haben spätere Untersuchungen von *van der Waals* (Nr. 41a und Fussn. 463, vergl. auch Fussn. 284) ergeben, dass für ein den kritischen Punkt einschliessendes Zustandsgebiet der Einfluss der Änderung von b_w mit dem Volumen die anderen, welche zu Abweichungen von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w , R_w führen, überwiegt. Demzufolge kann man mit Gl. (28) und den zwei Gl. (10) (vergl. Fussn. 284) die Darstellung der kritischen Grössen in Vergleich mit der Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w sehr verbessern. Aber im Allgemeinen genügt Gl. (28) den Anforderungen einer quantitativen Richtigkeit nicht.

Wäre die richtige Deutung und Form der Zustandsgleichung mit Gl. (28) gefunden, so hätte man, insofern es nicht gelänge \mathcal{X}_s zu berechnen, diese Funktion bei jedesmal konstant gehaltenem v nur den Beobachtungen über zwei einzelne Isothermen eines bestimmten Stoffes zu entnehmen, um die Zustandsgleichung für alle (vergl. Nr. 42

²⁸³) H. Kamerlingh Onnes [a] p. 5. Vergl. J. D. van der Waals [a] p. 150 unten.

Das Volumen b_{wA} ist allgemein als ein näher zu bestimmendes Multiplum des Volumens, welches die Moleküle einnehmen, zu betrachten. Nur für Kugeln ist dafür 4 (vergl. Nr. 18a) abgeleitet

und 45) zu bekommen. Dass letzteres aber nicht gelingen konnte (vergl. auch Nr. 42 und 45), ist jetzt leicht zu zeigen.

Die empirische Form, welche κ_s [oder ϕ_s in Gl. (26)] zugeschrieben werden muss, wäre nämlich den damals noch nicht aufgestellten Gl. (31)—(37) Nr. 36 zu entnehmen, in welchen das Beobachtungsmaterial zusammengefasst ist. Es zeigt sich dann, dass, wenn man aus denselben die mit T multiplizierte Volumfunktion heraushebt, eine komplizierte Funktion von v und T übrig bleibt.

Dieses der Veränderlichkeit von a_w allein zuzuschreiben, wäre ganz willkürlich. Es weist hin auf die Schwierigkeiten, welche mit den Voraussetzungen unveränderlicher Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes, die wir noch beibehalten haben, verbunden sind. Doch war es natürlich, diese Voraussetzungen zunächst als Grundlage der Rechnungen beizubehalten, und ist es gelungen, dann für Kugeln die Koeffizienten der ersten Glieder von ϕ_s zu berechnen (siehe Nr. 40). Gewöhnlich werden die Resultate in der Weise angegeben, dass man das Verhältnis k_s von b_w zu dessen Wert b_{wA} im *Avogadro'schen* Zustande bei derselben Temperatur (Nr. 39a) einführt, und

$$b_w = k_s b_{wA} = v \left(1 - \frac{1}{\phi_s} \right) = b_{wA} \left[1 + b_{w1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + b_{w2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v} \right)^2 + \dots \right] \quad (29)$$

setzt, also, weil bei der Voraussetzung harter Kugeln unter einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck b_{w1} negativ ist, eine *Quasiverkleinerung der Moleküle* annimmt (siehe Nr. 40a). Wir behandeln diese Berechnungen in Nr. 40 und 41 und beschränken uns jetzt auf die Folgerung, welche in Bezug auf die in *a* aufgeworfene Frage aus Gl. (28) zu ziehen ist. Diese ist, dass die Gleichheit des *Quasiverkleinerungsverhältnisses* k_s und der *Quasiverkleinerungskoeffizienten* b_{w1} u. s. w. für verschiedene Stoffe bei dieser unter Annahme des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes geführten Rechnung nur zu erhalten ist, wenn man sich an die erste Voraussetzung obiger Ableitung, die Formähnlichkeit der Moleküle, hält ²⁸⁴).

284) Die Werte der *kritischen Verhältniszahlen* K_1, K_2, K_3 (vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [d] p. 108 u. f., vergl. auch *J. D. van der Waals*, Fussn. 464), welche definiert werden durch

$$v_k = K_1 b_{wf}, \quad p_k = K_2 \frac{a_{wf}}{b_{wf}^2}, \quad R_{wf} T_k = K_3 \frac{a_{wf}}{b_{wf}}, \quad (30)$$

wo *f* sich auf einen Fundamentalzustand (vergl. Nr. 38b) bezieht, werden aus dieser Rechnung bei den genannten Annahmen daher auch für alle Stoffe dieselben ge-

c) Verlässt man die Voraussetzung vollkommen harter Moleküle und nimmt man eine *elastische Verkleinerung der Moleküle* durch den kinetischen Druck an, so muss diese eine korrespondierende sein, wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gültig bleiben soll. Unter korrespondierender *Kompressibilität des Moleküls* ist zu verstehen, dass die von einem homologen Stoss in den stossenden Molekülen hervorgerufene Änderung bei zwei Stoffen ähnlich ist, und die dabei auftretenden Kräfte in einer festen mit dem Kohäsionsdruck zusammenhängenden Proportion stehen ²⁸⁵).

Es wäre auch eine *Ausdehnung des Moleküls* unter der Wirkung anziehender Kräfte, die von sich nähernden oder in der Nähe angehäuftten Molekülen herrühren, oder endlich durch teilweise Aufhebung der das Molekül zusammenhaltenden (elektrischen) Kräfte bei der Annäherung anderer Moleküle zulässig ²⁸⁶), wenn diese Ausdehnung eine ähnliche ist ²⁸⁷).

d) In dem unter c behandelten Falle wird b_w im Allgemeinen eine Funktion nicht nur von v , sondern auch von T . Dass im Allgemeinen auch a_w und R_w als Funktionen des Zustandes aufzufassen sind, ergibt sich auf theoretischem Wege sofort, wenn man auf den wirklichen Sachverhalt eingeht, an dessen Stelle *van der Waals* in Nr. 18a behufs Ableitung der Hauptzustandsgleichung attraktionslose Moleküle im Innern und den Kohäsionsdruck an der Oberfläche gesetzt hat. Dieser Sachverhalt ist von *van der Waals* in seiner Schrift ²⁸⁸) nur skizzirt, aber doch im Prinzip klargelegt. Durch Berechnung des Radius der *molekularen*

funden. Die zwei Gleichungen (10) mit Gl. (28) kombiniert bestimmen diese Verhältniszahlen und zeigen (*H. Kamerlingh Onnes* l. c.), wie dieselben von $\left(\frac{\partial \chi_s}{\partial v}\right)_{T_k}$ und $\left(\frac{\partial^2 \chi_s}{\partial v^2}\right)_{T_k}$ abhängen, vergl. weiter Nr. 41a und Fussn. 459 und 499.

Lässt man die bei obiger Rechnung beibehaltene Voraussetzung der Formähnlichkeit fallen, so werden für verschiedene Klassen von Stoffen mit unter sich gleichförmigen Molekülen verschiedene K_1, K_2, K_3 gelten.

285) Dieses verlangt, dass die *Poisson'sche* Zahl für die verschiedenen Moleküle gleich angenommen werden sollte. Berücksichtigt man elastische Schwingungen in den elastischen Kugeln, so kommen Schwingungszeiten heraus, die in gleichem Verhältnis zu der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen stehen sollten; da eine solche Proportionalität schwierig anzunehmen ist, erfordert die Bedingung der Korrespondenz, dass diese Schwingungszeiten auf die thermische Zustandsgleichung keinen Einfluss haben sollen (vergl. Fussn. 295).

286) Vergl. Fussn. 641 über die Verhinderung der Erstarrung der einzelnen Moleküle in den Metallzustand. Vergl. auch *Brillouin* Fussn. 344.

287) Kommen in verschiedenen Verhältnissen Ionen vor, oder gehen von diesen nicht korrespondierende Kräfte aus, so wird die Ähnlichkeit gestört.

288) *J. D. van der Waals* [a] p. 117, 118.

Wirkungssphäre findet *van der Waals* [a] p. 117, dass derselbe den Radius des Moleküls nicht viel überschreitet (vergl. Fussn. 378), und es wäre also statt von einem Kohäsionsdruck an der Oberfläche vielmehr von den bei der gegenseitigen Annäherung der Moleküle im Innern auftretenden Kräften mit beschränkter Wirkungssphäre auszugehen. Die Integrale, deren Summe das Virial des Kohäsionsdruckes ist, wären also nicht über Wirkungssphären zu nehmen, welche sich in jedem Augenblick übereinander lagern und gegen die Moleküle gross sind, sondern über meist nur teilweise übereinander greifende, um die Moleküle gelegte Schalen von einer den Radius des Moleküls nicht viel übertreffenden Dicke, welche wir *empfindliche Hüllen* nennen werden. Der einfachste Fall wäre, dass diese Kräfte als äquivalent mit einer von einem einzelnen Punkt in jedem kugelförmigen Molekül ausgeübten angesehen werden könnten. Die Wirkung solcher Kräfte ist besonders von *Boltzmann* ²⁸⁹⁾ studirt; wir werden dieselben daher *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte* nennen in Gegensatz zu solchen, deren Wirkungssphäre einen Radius hat, welcher viele Male grösser ist als der des Moleküls. Letzteren werden wir weiter kurz als *van der Waals'sche Kräfte* bezeichnen, weil dieselben als Grundlage für die Aufstellung des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes gedient haben. Die auf eine derartige Auffassung gebaute Rechnung führt dazu, nicht nur b_w sondern auch a_w , unter Umständen (vergl. Nr. 47a und 49) R_w , durch Funktionen von Volumen und Temperatur zu ersetzen ²⁹⁰⁾. Und die Voraussetzungen sind leicht so zu treffen, dass die Rechnung auf korrespondirende Funktionen führen wird. Auch Systeme, in denen *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte wirken, fallen nämlich, unter Beibehaltung der zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27, noch unter das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit, sogar wenn verschiedene Moleküle sich während kürzerer oder längerer Zeit zu Doppelmolekülen (oder Molekülen mit grösserer Komplexität) vereinen. Es müssen diese Kräfte bei homologen Stellungen der aufeinander wirkenden Moleküle in den zwei Stoffen sich zurückführen lassen auf homolog gerichtete Kräfte, welche an homologen Massen in homologen Punkten ²⁹¹⁾ angreifen und in einer für jeden Fall bestimmten Proportion stehen. In diesem Fall wären z. B. der molekulare Gehalt (vergl. Nr. 1c) an gleich-

289) Insbesondere in seinem Buch [a] und [b]. *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte findet man wieder bei *Einstein*, Fussn. 378.

290) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 9.

291) Es könnten dies auch mehrere homologe Punkte in jedem Molekül sein.

zeitig anwesenden komplexen Molekülen oder Konglomeraten (Nr. 49) oder die Wahrscheinlichkeit des Auftretens korrespondirender Dichteabweichungen (Nr. 50) korrespondirende Funktionen von v und T . Ähnliche Bemerkungen könnten bezüglich b_w und a_w gemacht werden.

e) Es ist zu bemerken, dass die zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27 zusammen nicht die einzig möglichen sind, bei welchen dem Prinzip der Ähnlichkeit genügt wird und die gedachten Molekülsysteme korrespondirende Stoffe vorstellen können.

Die Moleküle können auch als materielle Punkte aufgefasst werden, wenn in dem Kraftgesetz eine lineare Grösse und nur eine einzelne solche vorkommt, wie z. B. in $F = \frac{\alpha}{r^3} \left(1 - \frac{L^2}{r^2} \right)$ oder in einem von *van der Waals* aufgestellten Kraftgesetz²⁹²⁾, nach welchem das Potential

$P_w = -f \frac{e^{-\frac{r}{L}}}{r}$ (Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 14 und 17). Dieser linearen Grösse würde dann der Radius einer scheinbaren Raumerfüllung entsprechen. Vom Gesichtspunkt des Korrespondenzgesetzes würde also gegen die Einführung derartiger Kräfte behufs Ableitung der Gleichungen für a_w , b_w und R_w nichts einzuwenden sein.

f) Man kann die Betrachtungen unter b , c , d , e zusammenfassen und erweitern, indem man als Bedingungen für die von einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit bedingte mechanisch stationäre Ähnlichkeit stationär sich bewegender gleichzähliger Molekülsysteme, welchen die zur Ableitung der Funktionen a_w , b_w , R_w dienenden Voraussetzungen bei der angenommenen Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes bei Anwendung auf verschiedene Stoffe zu genügen haben, die folgenden stellt:

1. Es müssen die zu vergleichenden Systeme geometrisch stationär ähnlich sein (vergl. Nr. 27);

2. An homologen Punkten müssen sich proportionale Massen befinden;

3. Sämtliche Kräfte (Fernkräfte elektrischer and anderer Art, Stosskräfte, Elastizität der Moleküle) in homologen Punkten müssen homolog gerichtet sein und in fester Proportion stehen, weiter müssen dieselben in den Molekülen nur solche Deformationen hervorrufen, welche die geometrische Ähnlichkeit mit den entsprechenden Molekülen nicht stören (vergl. auch Fussn. 295);

292) *J. D. van der Waals* [c] p. 706, besonders auch Zusatz 5; [d] p. 207. Im Falle raumerfüllender harter elastischer Moleküle müsste diese lineare Grösse bei zwei Stoffen zugleich der molekularen Dimension proportional sein.

4. Die Temperatur muss aufgefasst werden können als eine und dieselbe Funktion der mittleren lebendigen Kraft einer homologen Masse.

g) Soll aber das zum Ableiten der Zustandsgleichung zu wählende System nicht nur dem Korrespondenzgesetz genügen, sondern auch ein zutreffendes Bild der Wirklichkeit liefern, so scheint es noch dahin spezialisirt werden zu müssen, dass die Moleküle jedes für sich einen bestimmten [man möchte zufügen von dem Zustand des Systems innerhalb der jetzigen Grenzen des Experimentirens (vergl. Nr. 39c) nur wenig beeinflussten] Raum erfüllen. Das Ersetzen eines Moleküls durch ein einziges *Boscovich*'sches Kraftzentrum ist nach e zwar zulässig, aber für die Deutung der mit dieser Raumerfüllung zusammenhängenden thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe weniger geeignet als die Annahme raumerfüllender Atome. Nach dem *Kopp*'schen Gesetz (vergl. Nr. 86g), wenn es auf übereinstimmende Zustände bezogen wird ²⁹³, sind nämlich die Molekularvolumina annähernd additiv aus gewissen den Atomen zuzuerkennenden Grössen aufzubauen, welche man Atomvolumina nennt. Die Raumerfüllung der Moleküle ist mit diesem Gesetz (besonders bei Berücksichtigung von Nr. 31b) leicht in Einklang zu bringen, wenn man den Atomen eine durch die Atomvolumina angegebene nahezu konstante Raumerfüllung zuschreibt. Dagegen ist nicht gezeigt, wie sich für ein, auf einen einzelnen Punkt des Moleküls sich beziehendes, Kraftgesetz (vergl. e) eine mit dem *Kopp*'schen Gesetz verträgliche Beziehung der Fundamentallängen L für verschiedene Moleküle ergäbe. Auch erfordert die spezifische Wärme mehratomiger Stoffe die Annahme von mehr als einem einzelnen Kraftzentrum im Molekül. Man hat also, wenn man ein Kraftgesetz der erwähnten Art einführen will, jedenfalls auf die Atome zurückzugehen, und zu berücksichtigen, dass dieselben sich, wenn sie als einatomige Moleküle auftreten, beim Zusammenstoss den anderen Molekülen ganz ähnlich betragen. Das den Atomen zuzuschreibende Kraftgesetz muss also auch mit einer innerhalb der Grenzen der Existenzbedingungen oder der experimentellen Grenzen nicht viel sich ändernden Raumerfüllung gleichbedeutend sein (vergl. Fussn. 337). Das ist aber nichts anderes als genau dasselbe mathematisch umschreiben was man aussagt wenn man den Atomen Raumerfüllung zuschreibt. Ob diese Raumerfüllung der Atome auf *Boscovich*'schen Kräften, die von Teilen derselben (zahlreiche Punkte der Oberfläche z. B.) ausgehen, zurückgeführt werden kann, können wir unentschieden lassen (vergl. Nr. 31b).

²⁹³) *J. D. van der Waals* [a] p. 151.

31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. a) Von den in Nr. 30f aufgestellten und in Nr. 30g näher beschränkten Voraussetzungen, bei welchen die Rechnung zu mit dem Korrespondenzgesetz verträglichen Zustandsgleichungen führen wird, ist wohl die der geometrischen Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke, also der Formähnlichkeit der Moleküle, auf Grund der aus den chemischen Eigenschaften abzuleitenden Struktur wenig wahrscheinlich. Bei den Gemischen ist die geometrisch stationäre Ähnlichkeit nach Maassgabe einer Strecke mit einem einkomponentigen Stoff ganz ausgeschlossen, auch wenn man eine Verteilung der Schwerpunkte zu Stande gebracht denkt, mit der man bei einem einkomponentigen Stoff mit formähnlichen Molekülen auf geometrische Ähnlichkeit kommen würde. Wenn man dennoch das Korrespondenzgesetz so vielfach bei einkomponentigen Stoffen mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b) in grosser Annäherung und auch bei Gemischen (Nr. 26c, vergl. weiter Nr. 33b) bestätigt findet, so deutet dies darauf hin, dass es für die Korrespondenz der Zustandsgleichungen nur auf die *geometrische stationäre Ähnlichkeit von mittleren Strecken* ankommt. So lange für jedes System nur *eine einzelne* mittlere Strecke ²⁹⁴), die man dann als Fundamentallänge L nehmen kann, für die Erscheinungen entscheidend ist, wird man das gegebene Molekülsystem für die Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips wohl durch eines ersetzen dürfen, dessen Moleküle Kugeln sind mit einem dieser Strecke proportionalen Radius. Ähnliches wie von der einen Längengrösse L gilt von der *einen* Zeitgrösse Z , der Fundamentalzeit. Die *mechanische stationäre Ähnlichkeit* braucht also nur für mittlere Strecken und mittlere Zeitgrössen erfüllt zu sein ²⁹⁵).

b) Aus dem soeben entwickelten Gesichtspunkt ist auch einzusehen, dass die *Boltzmann'sche* Auffassung ²⁹⁶), dass die Moleküle nur mit ver-

²⁹⁴) Vergl. *E. Mathias*, Remarques sur la théorie générale des fluides. Toulouse Mém. de l'Acad. des Sc. etc. (10) 4 (1904), p. 306.

²⁹⁵) Schliesslich sei noch erwähnt, dass innerhalb des Moleküls mechanische Prozesse vorkommen können, welche für die Zustandsgleichung gar nicht (oder nur sekundär, wie z. B. die Ausdehnung oder die Kompressibilität des Moleküls bestimmend, vergl. Nr. 30c und Nr. 43) in Betracht kommen, und die also nicht (oder nur in ihren Folgen) ähnlich zu sein brauchen ohne dass deshalb die Korrespondenz beeinträchtigt wäre (vergl. Nr. 62). Beispiele von Bewegungserscheinungen, die die Korrespondenz bei genügend niedrigen oder tiefen Temperaturen wohl beeinträchtigen, können Schwingungen, deren Energie wie die der *Planck'schen* Oszillatoren mit der Temperatur zusammenhängt, liefern (vergl. Nr. 43d).

²⁹⁶) *L. Boltzmann* [b] p. 177 u. f.

31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. 709

einzelnen *empfindlichen Stellen* ²⁹⁷⁾ der Oberfläche an einander haften, unter verschiedenen Umständen mit der Korrespondenz verträgliche Resultate geben kann. Wir werden die ein Haften dieser Art bewirkenden Kräfte *Boltzmann'sche Kräfte* nennen, um dieselben von den Nr. **30d** behandelten zu unterscheiden. Für die Annahme derselben spricht, dass dadurch die Molekularwirkungen unmittelbar auf die von den einzelnen Atomen ausgehenden Kräfte ²⁹⁸⁾ zurückgeführt werden. Die Wirkungssphäre der *Boltzmann'schen Kräfte* wird kleiner als das Molekül anzunehmen, also etwa der Raumerfüllung eines Atoms, oder noch besser der Wirkungssphäre einer Valenz, gleich zu setzen sein ²⁹⁹⁾.

Um mit dem Korrespondenzgesetz verträgliche Resultate zu geben, muss der Umstand, dass die *Boltzmann'schen Kräfte* nicht von homologen Punkten in den (verschieden gebauten) Molekülen ausgehen, der bei der beschränkten denselben zugeschriebenen Wirkungssphäre im Allgemeinen Schwierigkeiten erwarten lässt, nicht ins Gewicht fallen. Dies wird der Fall sein, wenn wir in übereinstimmenden Zuständen es einerseits mit Haftprozessen, andererseits mit Stossprozessen zu tun haben, von denen wir folgendes voraussetzen dürfen: von den Haftprozessen, dass jeder, als mechanischer Einzelprozess betrachtet, den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit mit dem korrespondirenden genügt, oder dass sie jedenfalls zu einem mittleren mechanischen Prozess vereint werden dürfen, bei dem (z.B. dadurch, dass nur die ausgelöste Energie in Betracht kommt) keine zweite mit der Fundamentallänge für verschiedene Stoffe in verschiedenem Verhältnis stehende Länge eingeführt wird, und sie also zur Bestimmung von Z benutzt werden können; von den Stossprozessen, dass dieselben auf dasselbe Z führen, oder was

297) *L. Boltzmann* [b] p. 178. Dieselben können über der Oberfläche beweglich sein, [b] p. 206. Vergl. weiter Fussn. 528.

298) Übereinstimmungen in diesen Kräften können vielleicht auch damit in Beziehung stehen, dass in dem Aufbau der verschiedenen Atome denselben gemeinsame aneinandergereihte Teile (vergl. Fussn. 309) eingehen.

299) Das Virial des Kohäsionsdrucks wäre nun nicht mehr auf Integrale über Schalen um die Moleküle (Nr. **30d**) sondern nur auf atomartige oder sogar gegen das Atomvolumen kleine Räume, die am augenblicklichen Ort der Stösse auf Haftstellen beschränkt sind, die *empfindlichen Räume*, zurückzuführen.

Zu bemerken ist, dass, wenn die *Boltzmann'schen Kräfte* zur Bildung von Konglomeraten führen, welche längerer Zeit (als zwischen zwei Zusammenstößen) fortbestehen, dieselben nicht mehr in das für die Zustandsgleichung in Betracht kommende Virial eingehen, sondern als Atomkräfte im komplizirteren Molekül aufzufassen sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61, Nr. **47a** und Fussn. 527).

In Molekülen wie H_2, O_2 scheint die Bindung der Atome durch diese Kräfte so stark zu sein, dass sie für die spezifische Wärme über ein gewisses Gebiet ebenso stark ist wie die von Teilen eines Atoms unter sich (vergl. Nr. **57a**).

einfacher ist, dass dieselben wie zwischen vollkommen elastischen, harten Körpern vorgehen und dass in diesem Fall die Zeit, in der dieselben sich abspielen, vernachlässigt werden darf. Unter diesen Umständen wird dann L bestimmt durch die mittlere Dimension des Moleküls, an dessen Oberfläche die Stoss- und Haftprozesse zu Stande kommen, Z durch die Art des Haftprozesses³⁰⁰).

Diese *Boltzmann*'schen Kräfte scheinen uns in zweiter Annäherung ein sehr geeignetes, mit der in vielen Fällen zutreffenden ausgedehnten Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes verträgliches, dieselbe begreiflich machendes Bild der in dem *van der Waals*'schen Kohäsionsdruck sich äussernden molekularen Wirkung zu geben. Dieses Bild trägt zugleich die Beschränkungen der Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) in sich, indem z. B. in verschiedenen Zustandsgebieten wegen Änderung in dem Verhältnis, in dem verschiedene Prozesse zu den Mittelwerten beitragen, verschiedene Werte von L und Z gelten können (vergl. Nr. 38). Beim Hinuntergehen in der Temperatur können schliesslich z. B. die Werte von L und Z , die im Gaszustand oberhalb der kritischen Temperatur gelten und von den Eigentümlichkeiten der Bewegungen im Molekül wenig beeinflusst sind, ganz ersetzt werden durch neue, welche für den festen Zustand gelten und von den im Molekül vorgehenden Prozessen (Schwingungen z. B.) beherrscht werden.

c) Ohne Zweifel gehen in die *Boltzmann*'schen Kräfte elektrische Kräfte ein (vergl. Nr. 32a)³⁰¹). Neben jenen wird man, sei es als Mittelwerte, auch wohl *Boltzmann-van der Waals*'sche, von denen die elektrische Natur nicht so unmittelbar feststeht, anzunehmen haben. Bei diesen müsste dann, damit dem Korrespondenzgesetz genügt wird, das Verhältnis der Längen, über welche die Kraft in einer gewissen Proportion verkleinert wird (vergl. Nr. 34a), zu dem von den Stossprozessen bestimmten L für die verschiedenen Stoffe dasselbe sein. Weiter müssten sie mit den *Boltzmann*'schen Kräften in der

300) Dass auch für die Masse bei Gemischen oft ein mittlerer Wert angegeben werden kann (vergl. Nr. 33b), ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass dieselbe alsdann nur durch die kinetische Energie in das Problem eingeht.

301) Besondere Abweichungen wären z. B. von den im Sauerstoffmolekül kreisenden, die magnetischen Eigenschaften und vielleicht auch die Absorptionsbänder veranlassenden Elektronen zu erwarten.

In den Gemischen können die *Boltzmann*'schen Kräfte wohl ganz die Beziehung der Ähnlichkeit zu den *Boltzmann-van der Waals*'schen Mittelwerten verlieren. Dies gilt auch von etwaigen elektrischen Teilen der *Boltzmann*'schen Kräfte in diesem Fall.

Beziehung der Ähnlichkeit stehen. Für Kräfte elektrischer Art können Konstruktionen, die dieses ergeben, gefunden werden. Es ist aber zu erwarten, dass, sobald die *Boltzmann'schen* Kräfte sich nicht ganz im Mittelwerte zu *Boltzmann-van der Waals'schen* vereinen lassen, von diesen beiden Bedingungen keine erfüllt ist und dass dementsprechend dann, schon auf Grund der Formverschiedenheit, Abweichungen bei Stoffen, deren Moleküle sich der linearen Form nähern, von solchen, welche sich der Kugelform nähern, zu erwarten sind.

d) Dass auch noch Kräfte mit grösserem Wirkungsradius als die *Boltzmann-van der Waals'schen* zu der Kohäsion beitragen, scheint zweifelhaft.

32. Weitere Ausarbeitung des auf Grund des Korrespondenzgesetzes gewonnenen Bildes der molekularen Wirkungen. a) Man wäre geneigt, in der Analyse, welche das Virial der Attraktionskräfte in erster Annäherung auf dasjenige *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte, in zweiter Annäherung auf dasjenige *Boltzmann'scher* Kräfte zurückführt und daneben das Virial der Stosskräfte beibehält, einen Schritt weiter zu gehen und schon jetzt sämtliche molekulare Wirkungen als ausschliesslich elektrischer Art anzusehen³⁰²⁾, z. B. das Virial der Stosskräfte auf Begegnungen gleichnamiger elektrischer Quanten³⁰³⁾, das der Haftprozesse auf solche ungleichnamiger oder auf Annäherung von Elektronen an dielektrisch polarisierbare Teile der Atome zurückzuführen. *Richarz*³⁰⁴⁾ ist wohl der erste gewesen, der die *Helmholtz'sche* Valenzladung zu der Berechnung von Atomanziehungen benutzt hat. Später haben *J. J. Thomson*³⁰⁵⁾, *Kelvin*³⁰⁶⁾, *Lenard*³⁰⁷⁾,

302) *W. Wien. Lorentz* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 96; Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 501; vergl. Enc. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 65.

303) Nach *Jeans*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 421, besteht die äussere Schale der aus elektrischen Quanten gebildeten Atome aus gleichnamigen Quanten (vergl. Fussn. 311).

304) *F. Richarz*, Bonn Sitz.-Ber. 48 (1891), p. 18. Vergl. auch *R. A. Fessenden*, Chem. News 66 (1892), p. 206, 217.

305) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 237; Conduction of Electricity through Gases, Cambridge 1903, p. 535; Electricity and Matter, Westminster 1904, p. 90; Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 769; The Corpuscular Theory of Matter, London 1907. Siehe auch Phil. Mag. (5) 44 (1897), p. 293, *H. Nagaoka*, Tokyo Proceedings Physico-Math. Soc. 2 (1903/05), p. 92, 140, 240, 316, 335, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 445, *Rayleigh*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 117, *Jeans*, ibid. p. 604, *G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 189, *H. Pellat*, Paris C. R. 144 (1907), p. 480, 744, 969, *Th. Tommasina*, ibid. p. 746. Ein Atom kann auch als aus verschiedenen dem *Thomson'schen* Atombild entsprechenden Teilen aufgebaut gedacht werden.

306) *Kelvin. Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 834 = Phil. Encyklop. d. math. Wissensch. V 1.

*Stark*³⁰⁸⁾ Bilder von elektrisch gebauten Atomen³⁰⁹⁾ entworfen, die man dabei zu Hilfe ziehen möchte. Im Besonderen scheinen diese Bilder recht gut geeignet, um die Raumerfüllung des Atoms zu vereinen mit der Möglichkeit für schnell bewegte Elektronen³¹⁰⁾ es zu durchqueren.

Mag. (6) 3 (1902), p. 257 = Baltimore Lectures, London 1904, p. 541. Vergl. auch Phil. Mag. (6) 8 (1904), p. 528; (6) 10 (1905), p. 695; (6) 14 (1907), p. 317.

307) *P. Lenard*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 735; 15 (1904), p. 507. Mit Berücksichtigung von Valenzelektronen und besonderem Hinweis auf den Aufbau verschiedener Atome aus gemeinsamen *linear* angeordneten Elementen, *P. Lenard* Ann. d. Phys. (4) 31 (1910), p. 641.

308) *J. Stark*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 884, versucht sogar zu zeigen, wie das positive Atomion aus nur negativen Quanten, allerdings unter Heranziehung einer dieselben in stabilen Bahnen zusammenhaltenden Kraft, aufgebaut gedacht werden könnte. Die Valenzelektronen, welche das [aus Archionen (*J. Stark*, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910) aufgebaute] positive Atomion neutralisieren und die chemische Bindung vermitteln [vergl. auch *J. Stark*, Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis, Jahrb. d. Rad. u. El. 5 (1908), p. 124, sowie *H. Kaufmann*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 311], sollen bei ihrer Wiedervereinigung mit dem Atomion, wenn sie bei der Ionisation von diesem losgelöst waren, zur Emission der Bandenspektren Anlass geben: *Stark*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 85, 356, *W. Steubing*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 553.

309) Das *Thomson'sche*³⁰⁵⁾ Atom besteht aus einer grossen, später [*J. J. Thomson* (1906, vergl. Fussn. 305), *J. Bosler*, Paris C. R. 146 (1907), p. 686, vergl. *N. Campbell*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 287] dem Atomgewicht etwa gleich gefundenen Zahl negativer Quanten, welche sich inmitten einer oder rund um (vergl. Fussn. 310) eine, sie in stabilen, sei es auch quasipermanenten [*G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 438, vergl. Fussn. 34] Bahnen zusammenhaltenden *kugelförmigen* positiven Ladung bewegen [vergl. auch *E. Rutherford*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 669, *J. W. Nicholson*, Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 864]; das *Lenard'sche*³⁰⁷⁾ aus einer grossen Zahl mit einander zu *Dynamiden* verketteten positiven und negativen Teilchen, zwischen denen einige negative Quanten sich frei bewegen können. Diese Bilder werden u. A. auch geeignet gedacht, das Auftreten der Spektrallinienserien [vergl. Fussn. 419; eine Übersicht gibt *E. E. Mogendorff*, Diss. Amsterdam (Borne) 1906] und nach *Nagaoka*³⁰⁵⁾ auch der Spektralbanden (vergl. auch Fussn. 308) zu erklären. Eine Prüfung an den weiteren Tatsachen der Spektroskopie: *H. Crew*, Science N. S. 25 (1907), p. 1, Auszug: Nature 75 (1907), p. 353.

Besonders zielt auf jenes die Vorstellung von *Ritz* [Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 660, vergl. Fussn. 419], nach welcher die Atome aus *linear* (vergl. Fussn. 307) angeordneten magnetischen Elementen aufgebaut sind [vergl. auch *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 585]. Solche Elemente sind vielleicht die von *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 79, 187, Arch. sc. phys. et natur. (4) 31 (1911), p. 401, entdeckten Magnetonen. Für die Litteratur betreffs der weiteren Ausarbeitung eines Atommodells in Bezug auf Lichtemission und Absorption, Einfluss des magnetischen Feldes auf dieselben, lichtelektrischen Effekt, Radioaktivität, chemische Affinität, die sich meistens an das *Thomson'sche* Atom anknüpft und welche ausserhalb des Rahmens dieses Artikels fällt, vergl. Fussn. 305.

310) Eine homogene Raumerfüllung kann von einem schnell bewegten Teilchen

Bei verschiedenen Betrachtungen wird man auf die Annahme einer Hülle von Elektronen geführt (vergl. Fussn. 303 und Nr. 57b). Vielleicht werden bei höheren reduzierten Temperaturen abstossende Kräfte auch in grösserer Entfernung von der Oberfläche des Moleküls verursacht von einer solchen Hülle von Elektronen, die nahe an die Oberfläche des Moleküls (mit Ausnahme von einigen Stellen) treten oder aus dem Molekül hinausgeschleudert werden und bei der Rückkehr auf dasselbe gleichsam aufprallen³¹¹). In den *Boltzmann'schen* Kräften käme die Energieverminderung zur Äusserung, welche die Folge ist von örtlichen Verkettungen [vergl. *Stark*³⁰⁸] von positiven und negativen Teilen, die bei gegenseitiger sehr kurzdauernder und bei niedrigen Temperaturen bevorzugter Durchdringung dieser Hüllen auftreten werden³¹²), wie z. B. bei der Wirkung von Elektronen, die aus der positiven *Thomson'schen*³⁰⁹) Kugel des einen Atoms auf die positive Kugel eines andern übertreten. Es wären diese Verkettungen von derselben Art wie die, welche, länger anhaltend, im festen Zustand (vergl. Nr. 74 und 47b) die Struktur bestimmen³¹³). Auch die chemischen Kräfte scheinen (vergl. Nr. 47b, besonders Fussn. 528) derselben Natur zu sein.

Doch ist es immer noch nicht bewiesen, dass man ohne besondere, von den elektrischen verschiedene Kräfte auskommen kann, sei es denn, dass dies diejenigen sind, welche in dem Atom den positiven Quanten ihr festes Gefüge oder die grosse Stabilität ihrer Bahn geben³¹⁴)³¹⁵),

hervorgebracht werden, L entspricht dann einer Weglänge, vergl. *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 19 (1910), p. 1. Die Möglichkeit eines Durchgangs schneller α -Strahlen wird durch das *Lenard'sche* Bild einerseits, durch das von *Rutherford*³⁰⁹) und *Nicholson*³⁰⁹) modifizierte *Thomson'sche* Bild, in dem die positive Ladung ein gegen die Dimensionen der Elektronenbahnen kleines Volumen einnimmt, andererseits, unmittelbar ausgedrückt.

311) *Amagat* ist für H_2 auf einen negativen Wert von $(\partial U/\partial v)_T$ geführt, *J. de phys.* (3) 3 (1894), p. 307, vergl. dazu Nr. 45a. *Lenard* [*Ann. d. Phys.* (4) 12 (1903), p. 742; 17 (1905), p. 206, vergl. auch *A. Becker*, *ibid.*, p. 469] schreibt dem H-Atom ein starkes elektrisches Feld zu. Eine derartige Hülle denkt sich *J. J. Thomson*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 774, als Strahlungsquelle.

312) Vergl. Emissivität durch Annäherung, *Lenard*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 244.

313) Vergl. *M. Reinganum*, *Ann. d. Phys.* (4) 10 (1903), p. 347. Wegen der Ansichten von *Sutherland* vergl. *Kayser*, *Handbuch der Spectroscopie II*, Leipzig 1902, p. 603 und *Mie*, *Beibl.* 28 (1904), p. 1273, auch *A. Einstein*, *Ann. d. Phys.* (4) 34 (1911), p. 170.

314) Die in den radioaktiven Erscheinungen zum Vorschein tretende Atomenergie scheint ganz ohne Vermittlung mit der Wärmebewegung zu sein und sich am Strahlungsgleichgewicht nicht zu beteiligen, und spielt deshalb auch wohl keine Rolle in der Zustandsgleichung.

315) Kräfte von derselben Klasse wie diese dürften die sein, welche die negativen elektrischen Quanten innerhalb des ihnen zugewiesenen Volumens zusammen-

oder die Elektronen an der Oberfläche halten. *Reinganum*³¹⁶⁾ legt, indem er die molekularen Kräfte auf die gegenseitige Wirkung zweier Ionenpaare³¹⁷⁾ zurückführte, und auch die Möglichkeit, die Stosswirkungen der Moleküle aus elektrischen Kräften zu erklären, erwähnt, seiner Ableitung der Zustandsgleichung (Nr. 47c) dennoch das Eigenvolumen der Moleküle zu Grunde. Solange nicht verschiedene Atomwirkungen (z. B. die molekularen und die chemischen Anziehungen) zugleich auch quantitativ ausschliesslich durch eine und dieselbe Voraussetzung über die elektrischen Teile erklärt sind, geben die *Boltzmann*'schen, eventuell zu *Boltzmann-van der Waals*'schen erweiterten, Kräfte und raumerfüllenden Atome³¹⁸⁾ (vergl. Nr. 30g) wohl das den Tatsachen am besten entsprechende und von Hypothesen möglichst freie Bild der molekularen Wirkungen.

b) Bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen scheinen die *Boltzmann*'schen Kräfte über die *Boltzmann-van der Waals*'schen im Mittel (über die verschiedenen Stellen der Oberfläche genommen) hervorzutreten und ein relativ schnelles Abfallen des Potentials, zugleich mit grösseren Werten desselben zur Folge zu haben. Dies könnte dem Umstande zugeschrieben werden, dass an bestimmten Stellen, vielleicht durch Bewegungen verschiedener Perioden in verschiedenen Stoffen, Elektronen mehr nach der Aussenfläche der Moleküle treten und dadurch die obengenannten Verkettungen in den Vordergrund bringen. Es dürfte dies weiter zu verwerten sein bei einer Erklärung für das Zusammentreffen grösserer Assoziationsbestrebung und grösserer Änderung von a_w bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen, und dementsprechend für eine reihenweise auftretende Abweichung von dem Gesetz der korrespondirenden Zustände (vergl. weiter Nr. 34).

c) Vergleichung des Korrespondenzgesetzes mit der Erfahrung.

33. Prüfung des Korrespondenzgesetzes durch affin transformirte, durch logarithmische³¹⁹⁾ und durch teilweise invariante Diagramme.

halten. Vergl. *W. Wien*, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte, 1905, 1, p. 35, Physik. ZS. 6 (1905), p. 806. Vergl. auch *T. Levi-Civita*, Paris C. R. 145 (1907), p. 417 und *H. Th. Wolff*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 1066. Für die Zustandsgleichung kommen letztere wegen der verschwindenden Dimension der Elektronen nicht in Betracht.

316) *M. Reinganum*, am strengsten [e]. Vergl. Nr. 48.

317) Die Erklärung der Molekularkräfte durch Anziehung von je einem Ionenpaar, *Bipol*, für jedes Molekül, würde, um die Korrespondenz zu erzielen, einen Polabstand proportional dem molekularen Radius erfordern und Beziehungen zwischen a_w und b_w verlangen, die nicht zutreffen.

318) Vergl. auch Fussn. 419 und Fussn. 309.

319) Über logarithmische Diagramme, welche den Vorteil haben, für ideale Gase

Verwendung derselben zur Bestimmung der kritischen Grössen. Die Korrespondenz binärer Gemische. a) *Amagat*³²⁰⁾ verglich die Isothermennetze im $p v, p$ -Diagramm, indem er sie photographisch auf dieselbe Platte projizierte und die lineare Verkleinerung durch geeignete Neigung gegen die Projektionslinie bewirkte. *Raveau*³²¹⁾ benutzte am ersten die Eigenschaft, dass die Logarithmen korrespondirender Funktionen sich in korrespondirenden Zuständen nur durch eine additive Konstante unterscheiden, und brachte $\log p, \log v$ -Diagramme der Isothermen zur Deckung. Es ist dazu eine Verschiebung nach den beiden Koordinatenachsen nötig [wie auch bei den *Kirstine Meyer*'schen aus $\log (p-p_k), \log (T-T_k), \log (v-v_k)$ kombinierten (siehe Nr. 38a) Diagrammen]. Die zwei entsprechenden Komponenten dieser Verschiebung können dienen, um die Verhältnisse zweier kritischer Grössen z. B. p_k und T_k , oder v_k und p_k , bei den beiden Stoffen auch aus unvollständigen Diagrammen, und also wenn dieselben bei einem der Stoffe bekannt sind, die des zweiten Stoffes zu bestimmen³²²⁾ (vergl. Nr. 38d).

Die Vorteile einer getrennten Bestimmung mittels je einer Verschiebung in der Richtung einer *einzig* Koordinatenachse wurden von *Kamerlingh Onnes* und *Reinganum*³²³⁾ mit Diagrammen erhalten, in denen für die eine Koordinate eine logarithmische Zustandsgrösse, für die andere eine Funktion gewählt wurde, die in dem spezifischen Maasssystem des betrachteten Stoffes (Nr. 27) die Dimension Null hat, und also in übereinstimmenden Zuständen für alle Stoffe denselben Wert annimmt. Als solche sind Darstellungen von Isothermen im

verschiedene Grössen durch Geraden vorzustellen u. s. w. *Gibbs* [a] p. 321, 325. Dieselben enthalten $\log p, \log V, \log T, \log S, \log U$. Vergl. Nr. 54d.

320) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 123 (1896), p. 30. Die Genauigkeit des Verfahrens wird beanstandet von *Mathias*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 407.

321) *C. Raveau*. J. de phys. (3) 6 (1897), p. 432.

322) Die Bestimmung von kritischen Temperaturen, wie von Quecksilber (1000° K), Kupfer (3900° K), Gold (4300° K) von *Guldberg*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 231 [*Happel*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340, findet dagegen für Hg: 1370° K, einen erheblich abweichenden Wert findet (vergl. Fussn. 1026 und 381) *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 167, 179], und der für die kosmische Physik wichtigen kritischen Temperatur von Eisen (nach Berichtigung für die krit. Temp. des Hg 3400° K) von *D. Kreichgauer*, Natur und Offenbarung 53 (1907), p. 362, 401, kann als Beispiel dieser Anwendung des Korrespondenzgesetzes angeführt werden. Es sind auch die Schätzungen von *Crookes*, Nature 72 (1905), p. 595, für Kohle: $T_k = 5800^\circ$, $p_k = 2320$ Atm, hierauf zurückzuführen. Wegen der Anwendung auf feste Stoffe vergl. Nr. 74g und h. Vergl. auch die Vorausberechnung von T_k und p_k des He Nr. 20d.

323) *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*. Leiden Comm. Nr. 59b (1900).

$\frac{pv}{RT}$, $\log v$ - oder $\frac{pv}{RT}$, $\log p$ -Diagramm oder auch im $\log \frac{pv}{RT}$, $\log v$ - oder $\log \frac{pv}{RT}$, $\log p$ -Diagramm ³²⁴), oder endlich von Isobaren oder Isochoren im $\frac{pv}{RT}$, $\log T$ - oder auch im $\log \frac{pv}{RT}$, $\log T$ -Diagramm geeignet ³²⁵).

b) Bei Gemischen können die Koexistenzbedingungen nicht wie bei einkomponentigen Stoffen direkt zur Prüfung der Korrespondenz (Nr. 26a, für die indirekte Prüfung dieser mittels der Koexistenzbedingungen vergl. weiter unten) und zur Ableitung von p_{kx} , v_{kx} , T_{kx} (Nr. 26c) herangezogen werden. Denn bei denselben korrespondirenden die Koexistenzbedingungen nur in Ausnahmepunkten (Nr. 67b, Fussn. 747). Man ist bei Gemischen für diese Aufgaben also besonders auf die in a erwähnten Methoden angewiesen. Sie wurden für binäre Gemische ausgearbeitet und verwendet von *Kamerlingh Onnes* ³²⁶), demselben und *Reinganum* ³²³), *Verschaffelt* ³²⁷), *Keesom* ³²⁴), *Brinkman* ³²⁴), *Schamhardt* ³²⁴), *Dorsman* ³²⁴). Es hat sich dabei ergeben, dass viele binäre Gemische das Gesetz der korrespondirenden Zustände etwa in derselben Annäherung befolgen wie die einkomponentigen Stoffe. Nach Nr. 31 besagt dieses, dass man auch in binären Gemischen, die als geometrisch einander nicht ähnlich zu betrachten sind, eine mittlere Strecke, eine mittlere Zeitgrösse und eine mittlere Masse ³⁰⁰) angeben kann, von denen die Glieder der Virialgleichung in erster Linie ab-

324) Die Ausarbeitung findet man bei *W. H. Keesom* [a], und etwas ausführlicher Diss. Amsterdam (Leiden) 1904, Arch. Néerl. (2) 12 (1907), p. 1. Da $R_M = \ominus_M T_{0^\circ C}^{-1}$, $R_\ominus = T_{0^\circ C}^{-1}$ (Fussn. 175 und 174) für verschiedene Stoffe gleich sind, kann für die durch M und \ominus angewiesenen Einheiten $\frac{pv_M}{T}$ bzw. $\frac{pv_\ominus}{T}$ statt $\frac{pv}{RT}$ genommen werden. Das $\log \frac{pv_\ominus}{T}$, $\log v$ -Diagramm wurde auch verwendet von *C. H. Brinkman*, Diss. Amsterdam 1904, *H. C. Schamhardt*, Diss. Amsterdam 1908, *C. Dorsman*, Diss. Amsterdam (Edam) 1908. Wenn negative Drucke auftreten ¹⁶⁰) kann man die \log -der absoluten Werte in die Diagramme einführen (vergl. Fussn. 396).

325) In den $\log pV$, $\log V$ - bzw. $\log p$ -, und den $\log \frac{pV}{RT}$, $\log V$ - bzw. $\log p$ -Diagrammen ist der kritische Punkt ein Inflexionspunkt der Isotherme, und sind die Isophasen Geraden, wie im p, V -Diagramm (Nr. 18b). Ein Vorteil der $\log \frac{pv}{RT}$ -Größen ist dass dieselben erlauben einen Fehler im Normalvolumen (vergl. Einh. b) oder der Versuchsquantität zu entdecken.

326) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900).

327) *J. E. Verschaffelt*. Leiden Comm. Nr. 65 (1900).

hängig sind. Allerdings ist ³²⁸⁾, weil die Abweichungen von der Gleichförmigkeit zwischen verschiedenen Gemischen unter einander oder zwischen diesen und den Komponenten grösser sind als die zwischen einkomponentigen Stoffen, zu erwarten, dass die Gemische das Korrespondenzgesetz nicht in demselben Maass befolgen als die Komponenten. Tatsächlich leitete *Keesom* ³²⁹⁾ aus seinen Messungen an Gemischen von CO_2 und O_2 ab, dass die bei grösseren Dichten (vergl. Fussn. 330) in den Vordergrund tretenden Unterschiede zwischen den derselben reduzierten Temperatur entsprechenden reduzierten Isothermen der Gemische etwas grösser sind als zwischen denselben der Komponenten.

Es ist nun auch klar, wie die in *a* angegebenen Methoden für die binären Gemische verwendet werden können, um zu sehen, ob aus den Koexistenzbedingungen, welche selber, wie oben gesagt, im Allgemeinen nicht mit denen eines einkomponentigen Stoffes korrespondiren, darauf geschlossen werden kann, dass das Gemisch an und für sich dem Korrespondenzgesetz gehorcht. Man bedient sich zunächst jener Methoden zur Ableitung des kritischen Punktes bei ungeänderter Zusammensetzung p_{kx} , v_{kx} , T_{kx} (Nr. 25*b* und 9*b*, vergl. auch 38*d*). Mit diesen Daten konstruiert man mit Hilfe des Korrespondenzgesetzes die aus korrespondirenden \mathfrak{F}_{vTx} , v -Kurven aufgebauten \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Flächen. Mit diesen schreitet man zur Ableitung der Koexistenzbedingungen (Nr. 67), die man dann mit der Erfahrung vergleichen kann ³³⁰⁾.

34. Gruppen korrespondirender Stoffe. *a*) Obgleich aus den in voriger Nummer und schon in Nr. 26 angeführten Untersuchungen von *van der Waals*, *Raveau*, *Amagat* hervorgeht, dass das Gesetz der korrespondirenden Zustände innerhalb sehr weiter Grenzen die Eigen-

328) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59*a* (1900), p. 8; vergl. denselben und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), p. 8. Besonders stark kann die Abweichung von der Korrespondenz werden, wenn in *awab* stark hervortretende *Boltzmann'sche* Kräfte auftreten (vergl. Fussn. 713).

329) *W. H. Keesom* [a]. Zu demselben Ergebnis kamen *Brinkman* ³²⁴⁾ und *Schamhardt* ³²⁴⁾.

330) Dass *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19, B_x (vergl. Nr. 36) für Gemische von CO_2 und CH_3Cl aus Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 714) nach den aus *Kuenen's* Isothermen abgeleiteten p_{kx} , T_{kx} korrespondierend fanden, ist dahin zu deuten, dass diese Gemische unter einander und mit CO_2 der Genauigkeit jener Bestimmungen entsprechend bis etwa zur kritischen Dichte korrespondiren (vergl. *Brinkman* Fussn. 329).

schaften einer grossen Zahl von Stoffen numerisch auffallend genau aufeinander zurückführt, ist es, wie erwähnt (Nr. 31b), doch nicht als exaktes Naturgesetz aufzufassen. Verschiedene Stoffe zeigen bei Vergleichung verschiedene Abweichungen (Nr. 35 und 37). Bleiben diese klein, so kann man die betreffenden Stoffe zu einer mehr oder weniger scharf begrenzten Gruppe zusammenfassen.

Aus der Ableitung der Korrespondenz auf Grund der mechanischen Ähnlichkeit war gleich der Schluss zu ziehen³³¹⁾, dass, um gute Annäherung zu erzielen, die Prüfung auf Moleküle zu beschränken wäre, die einander ähnlich gebaut seien und ähnliche Wirkungen ausüben. Nur dann wird (vergl. Nr. 31) die Zurückführung der Vergleichung der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe auf die von Mittelwerten von L und Z gut gelingen. Dies lässt die Unterscheidung von Gruppen als naturgemäss erscheinen. In Anbetracht der Vorstellungen der Stereochemie besteht andererseits alle Veranlassung, um in verschiedenen Gruppen von Stoffen auf Grund der individuellen konstitutionellen Unterschiede³³²⁾ die Stoffe in Bezug auf die Abweichungen von der Ähnlichkeit in Reihen anzuordnen. Dieses ist z. B. der Fall, wenn jene Vorstellungen dazu führen eine fortschreitende Änderung von der kugelförmigen zur linearen, bei noch grösserer linearer Ausdehnung vielleicht wieder zusammengeknäuelten, Form anzunehmen (vergl. Nr. 31c).

b) Weder die Auslesung der Gruppen, noch das Aneinanderreihen der Stoffe in Bezug auf ihre Abweichungen von der Korrespondenz ist aber bis jetzt einwandfrei gelungen, und dies vielleicht, weil jedesmal nur auf eine einzelne Eigenschaft geachtet ist.

Young [c] unterschied auf Grund seiner Messungen über Dampfspannungen (Nr. 84) und Dichten der gesättigten Flüssigkeit und Dampf (Nr. 86) 4 solcher Gruppen³³³⁾.

331) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 11, [e] Nr. 23 (1896), p. 7. Vergl. *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 117 (1911), p. 3. Es wurde dabei der hauptsächlichste Grund der Abweichungen in der verschiedenen Form der Moleküle gesucht.

332) Vergl. das Bild Fussn. 255 und *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 18. Vergl. Nr. 84b und Fussn. 985.

333) Nämlich: I. Benzol und seine Halogenester, Äthyläther, die Paraffine: Pentan, Isopentan, Hexan, u.s.w., CCl_4 , Sn Cl_4 , zu denen *Kuening* und *Robson*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622, CO_2 fügen; II. verschiedene Fettsäure-Ester; III. Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, aber Methylalkohol merklich abweichend von den andern; IV. Essigsäure. Von diesen werden letztere zwei Gruppen zu den assoziierten Stoffen gerechnet (auch bei der Gruppe II vermutet *Young*, Brit. Ass. Rep. 1904,

*Nernst*³³⁴) geht von der Betrachtung der Dampfspannungen aus. Es wären nach ihm die nicht assoziierten (Nr. 35) Stoffe mit Rücksicht auf die Dampfspannungen (Nr. 84) in einer Reihe nach zunehmendem Molekulargewicht einerseits und nach zunehmender Zahl der Atome im Molekül andererseits zu ordnen³³⁵).

*Mathias*³³⁶) teilt die Stoffe auf Grund des Wertes des Richtungskoeffizienten der geraden Mittellinie in Serien dermassen ein, dass, wenn man die Stoffe in denselben nach ihren kritischen Temperaturen ordnet (vergl. c), in denselben die reduzierten Richtungskoeffizienten regelmässig ansteigen nach einem einfachen Gesetz, das für jede Serie einen charakteristischen Parameter zur Bestimmung der reduzierten Mittellinienneigung aufweist. Die durch Gleichheit derselben charakterisierenden, und also in dieser Hinsicht dem Korrespondenzgesetz unterliegenden Gruppen enthalten so Stoffe aus verschiedenen Serien. Die Frage aber, in wie weit die in einer Serie zusammengefügtten Stoffe auch in Bezug auf ihre anderen von der p, V, T -Fläche abhängigen³⁴²) Eigenschaften derselben Serie angehörend zu betrachten sind, ist noch eine offene, vergl. e³³⁷).

p. 492, Assoziation). Die Gruppen von *Mathias* [c], [e] und [f], vergl. Fussn. 336, nach dem reduzierten Richtungskoeffizient der geraden Mittellinie (vergl. Nr. 85) stimmen nicht mit diesen (vergl. e).

334) *W. Nernst* [a] p. 10. Vergl. auch *H. von Jüptner*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 738.

335) Vergl. auch *H. Happel*, Fussn. 988.

336) *E. Mathias* [g] p. 61, [f]. Vergl. Fussn. 1007.

337) *Ph. A. Guye*, J. de phys. (2) 9 (1890), p. 312, Arch. d. sc. phys. et natur. (3) 23 (1890), p. 204, bringt die Molekularrefraktion (vergl. Fussn. 278 und Fussn. 426) mit dem Korrespondenzgesetz in Verbindung [vergl. auch *H. Happel*, Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906, p. 31 Fussn. 1] und prüft die

Konstanz von $\frac{MR_{pk}}{T_k} = f_{Gu}$. Er fand die mehratomigen in dieser Beziehung einer

Gruppe, die zweiatomigen O_2, N_2, CO einer andern Gruppe (aber mit Unterschieden von 30% zwischen den verschiedenen Gliedern der Gruppe) zugehörend, während nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 20 Fussn. 1, auch die einatomigen A, Kr, X in Bezug auf die Molekularrefraktion (für andere Eigenschaften vergl. *Happel* Fussn. 988) eine (ebenfalls nicht enge begrenzte und etwa zwischen den beiden erstgenannten sich einordnende) Gruppe bilden [vergl. auch *G. Rudolf*, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 805]. Eine Abschätzung des b_w für He [*Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 96c (1907), p. 23 Fussn. 1; neuere Bestimmungen des Brechungsindex von He, *K. Scheel* und *R. Schmidt*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 207, vergl. auch die Physik. ZS. 9 (1908), p. 923 angeführten Arbeiten, würden einen noch kleineren Wert ergeben] durch Vergleichung des Refraktionsvermögens mit dem des H_2 , als noch keine Daten über deren gegenseitige Abweichung, noch über die Veränderlichkeit von b_{wHe} mit der Temperatur [vergl. jetzt *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907), p. 8 und

c) Ref. möchten bei der Unterscheidung in Gruppen und bei der Aneinanderreihung der Stoffe innerhalb derselben sich auf systematische Abweichungen, die sich über das ganze Isothermennetz ausdehnen, stützen. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Abweichungen, die in den bis jetzt zwar auch noch nur spärlich vorliegenden Beobachtungen über die heterogenen Gleichgewichte längs der Liquid-Gaskonnodale von Stoffen mit tiefen kritischen Temperaturen hervortreten, und die sowohl bei den Betrachtungen von *Nernst*³³⁴⁾ über Dampfspannungen, als bei denen von *Mathias*³³⁶⁾ über die Konstante b_d der geraden Mittellinie eine bedeutende Rolle spielen, ebenfalls als Ausdruck einer Eigenschaft des homogenen Gebietes zu betrachten. Es scheinen dieselben die mehr umfassende Schlussfolgerung zu rechtfertigen, dass (vergl. Nr. 84b, 85b) für Stoffe, bei denen Assoziation ausgeschlossen ist, jedenfalls die kritische Temperatur einen bedeutenden Einfluss³³⁸⁾ auf das Verhalten des gesamten Isothermennetzes

Nr. 108 (1908), p. 22, wozu noch Nr. 119 (1911), p. 13] vorlagen, ergab für b_{WHE} dagegen einen zu kleinen Wert. Es scheinen sich die einatomigen Gase [von He bis Hg, vergl. dazu die Messungen von *C. und M. Cuthbertson*, z. B. Proc. Roy. Soc. A 84 (1910), p. 13] mit den zweiatomigen H_2 , N_2 , O_2 in einer Reihe nach den kritischen Temperaturen anordnen zu lassen. Ob die beträchtlichen Abweichungen von He und H_2 einerseits, von Hg andererseits, von den anderen ganz einer solchen Abhängigkeit von der kritischen Temperatur (vergl. c und d), oder bzw. teilweise einer Änderung des Refraktionsvermögens bei höheren und bei niedrigen reduzierten Temperaturen [*Scheel*, Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 24, findet dasselbe aber für H_2 von $t = 2,5$ bis $t = 10$ nahezu konstant] zugeschrieben werden muss, ist unentschieden.

Die Beziehung: f_{GU} ist dieselbe für verschiedene Stoffe, könnte dahin gedeutet werden, dass die elektrische Polarisirbarkeit (elektrisches Moment dividirt durch hervorrufoende elektrische Kraft, Enz. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 43a) pro Einheit des vom Molekül wirklich eingenommenen Volumens (vergl. Nr. 30g) für jene Stoffe dieselbe sei, welcher Beziehung z. B. das *Kelvin'sche* Atombild³⁰⁶⁾, wie auch das *J. J. Thomson'sche*³⁰⁹⁾ genügt [vergl. *H. A. Lorentz, van Bemmelen* Jubiläumbuch, den Helder 1910, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1252]. Unterschiede von f_{GU} wären damit auf verschiedene Polarisirbarkeit zurückgeführt. Für die Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zum Korrespondenzgesetz vergl. *H. Happel*, Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906, p. 31.

338) Die Untersuchung der Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen gewinnt eine erhöhte Bedeutung, da eine derartige Abhängigkeit dazu beitragen dürfte [wie auch die Kenntnis von γ_{VAM} bei tiefen Temperaturen (Nr. 57)], die verschiedenen Faktoren (vergl. Nr. 30 und 31) der Abweichung von der Ähnlichkeit nach Form (Anordnungskompressibilität, siehe weiter), Kompressibilität oder Deformirbarkeit [vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 121b (1911)] der Moleküle, und nach Art der Haftprozesse, zu trennen und bei der Anordnung der Stoffe zu berücksichtigen.

In der eben zitierten Arbeit ist ein Beispiel der Darstellung der im Text genannten systematischen Abweichungen gegeben.

in Bezug auf das Korrespondenzgesetz ausübt ³³⁹⁾. Dem entspricht, dass auch die reduzierte Temperatur des *Boyle*-Punktes (Nr. 76b) höher zu sein scheint, je tiefer die kritische Temperatur des Stoffes ist. Vergleiche weiter die kritischen Reduktionstemperaturen (Nr. 38b) des Wasserstoffs und des Heliums für die verschiedenen Isothermen derselben Nr. 38d. Vergleiche auch Nr. 38a, 87b, 90c und Fussn. 337, 381, 452.

d) Es können die Abweichungen der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe von der Korrespondenz, in so weit sie nicht der Assoziation (Nr. 35) zugeschrieben werden müssen, verschiedenen Ursachen zugeordnet werden, von denen wir schon die Abweichungen von der Formähnlichkeit nannten (Nr. 31c). Von der Kugelform abweichende Moleküle werden bei grösserer Dichte sich in einen anderen, eventuell kleineren Raum als demjenigen, der dem mittleren Radius der denselben im Gaszustand äquivalenten kugelförmigen Moleküle mit demselben Volumen entspricht, zusammendrängen lassen. Man kann diese Erscheinung als eine *Anordnungskompressibilität* solcher Moleküle kugelförmigen gegenüber betrachten. Weiter kommt eine nicht korrespondierende Distribution des mittleren Anziehungspotentials der Moleküle [ein verschiedenes Verhältnis der *Halbwertsstrecken* (Strecken, über welche das Potential auf die Hälfte herabfällt, vergleiche Nr. 30d) zu dem Moleküldurchmesser, auf welches eine Formverschiedenheit gewiss einen grossen Einfluss hat], welche auch eine Verschiedenheit in der Zahl der zeitweise je zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle, der *Konglomeratenkomplexität*, bei der Scheinassoziatio (Nr. 49c), sowie in dem Grade der Scheinassoziatio, d.h. der Anzahl der in Konglomeraten vereinten Moleküle im Verhältnis zu der gesamten Anzahl [vergleiche auch die Erklärung der Gl. (87) in Nr. 48f Schluss] zur Folge haben kann, in Betracht. Zweitens eine nicht korrespondierende Kompressibilität der Moleküle (bzw. eine nicht korrespondierende Distribution des Abstossungspotentials, vergleiche Nr. 32a). In dieser Beziehung wird sich die verschiedene Komplizirtheit des Moleküls (verschiedene Anzahl der Freiheitsgrade, Nr. 57c, 43), und das nach Maassgabe der betreffenden Frequenz Hervortreten von Schwingungen im Molekül (Nr. 57f, 43d) ganz wesentlich bemerkbar machen. Wir möchten auf alle diese Umstände bei der Koordination der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe nach Ausschluss der assoziierten achten. Es könnte so eine (bei nicht korrespondirender Temperaturabhängigkeit nach tieferen Tempera-

339) Vergleiche auch *J. P. Kuenen* [c] p. 142.

turen fortschreitende) kontinuierliche Deformation des Isothermennetzes für Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen (vergl. *c*), deren Moleküle von ähnlicher Form und Kompressibilität sind, besonders von dem Mangel an Ähnlichkeit des Anziehungspotentials bedingt werden. Bei der Vergleichung von Stoffen mit nicht viel verschiedenen kritischen Temperaturen wäre vielleicht mehr auf verschiedene Kompressibilität — auf Grund verschiedener Festigkeit der intramolekularen Bindungen nach Maassgabe verschiedener Frequenzen — einerseits, auf Formverschiedenheit, verschiedene Konglomeratenkomplexität und verschiedenen Grad der Scheinassoziation andererseits, zu achten. Erstere müsste, wenn sie zu beachten ist, sich auch in der Molekularwärme γ_{VAM} (Nr. 43 und 57) zurückfinden lassen.

e) Aus der kombinierten Wirkung der verschiedenen in *d* genannten Abweichungsgründe könnte hervorgehen, dass Stoffe, die jeder dieser Beziehungen an und für sich nach nicht korrespondieren, für bestimmte Eigenschaften (wie z. B. H_2 und Isopentan für die Konstante b_d der geraden Mittellinie, *Mathias*, vergl. *b*) in derselben Gruppe oder Serie zusammen treffen, ohne dass dieses deshalb für andere Eigenschaften der Fall zu sein braucht.

35. Normale und assoziierte Stoffe. *a*) Da (Nr. 33*b*) das Gesetz der korrespondierenden Zustände in ähnlicher Weise wie für einfache Stoffe auch für das homogene Blatt der p, V, T -Fläche für Gemische mit ungeändertem Gehalt x gültig ist, so sind bei einem bestimmten Gehalt x bestimmte L_x, Z_x, M_x (vergl. Nr. 31 und für M_x Nr. 1*c*) anzunehmen.

Denkt man sich den Gehalt x von Temperatur und Dichte abhängig, so werden L_x, Z_x, M_x Funktionen derselben. Dieser Fall trifft zu bei Stoffen, welche sich polymerisieren oder depolymerisieren und daher (vergl. Nr. 1*b* und Fussn. 240) einen vom Zustand abhängigen Gehalt, $x = f(v, T)$, an dem nicht polymerisierten oder depolymerisierten Bestandteil haben³⁴⁰). Was das auf Grund des endgültigen Gleichgewichtes konstruierte homogene Blatt der p, V, T -Fläche eines derartigen Stoffes betrifft, so wird dieses in dem Gebiet wo $x = 1$ ist mit dem homogenen Blatt der p, V, T -Fläche eines Stoffes mit $x = \text{konst.}$ affin sein, im weiteren Gebiet aber aus der affinen durch eine stetige, von obiger

340) Wenn im unpolymersierten Stoff sowohl wie im Polymer verschiedene Molekulararten (vergl. Nr. 1*b*) in bestimmten Verhältnissen anwesend sind (vergl. *b*), so haben alle jene Verhältnisse in dem Gemisch eine Änderung erfahren.

Funktion bestimmte Deformation erhalten werden können. Die Deformation des homogenen Blattes bedingt ebenfalls eine Änderung des heterogenen Blattes, und zwar kann so eine Änderung thermischer Grössen hervorgerufen werden, welche hineingreift in Gebiete von V und T , für die das homogene Blatt noch undeformiert ist ³⁴¹).

Derartige Unterschiede, wie die durch Polymerisation hervorgerufenen, bestehen aber auch zwischen den p, V, T -Flächen ³⁴²) mancher Stoffe, in denen man nicht auf Grund physikalischer oder chemischer Erscheinungen die Anwesenheit polymerisierter oder depolymerisierter Bestandteile nachweisen kann. So z. B. zwischen den p, V, T -Flächen für Isopentan und für Wasser, und zwar zeigt die p, V, T -Fläche von Wasser der von Isopentan gegenüber den Charakter, welchen die p, V, T -Fläche eines sich polymerisierenden Stoffes gegenüber der eines sich nicht polymerisierenden Stoffes hat ³⁴³).

Man setzt gewöhnlich als selbstverständlich voraus, dass bei solchen Stoffen, welche sich den polymerisierenden ähnlich verhalten, die Moleküle zu grösseren Komplexen zusammengefallen sind [und hat dabei dann wohl anzunehmen, dass verschiedene Arten in bestimmten Verhältnissen ³⁴⁰) auftreten], zufolge eines Prozesses, den man *Assoziation* nennt und dem eine fortschreitende Änderung des Molekulargewichtes mit ν und t entspricht. Es soll aber nicht übersehen werden, dass man für die Erklärung der Abweichungen von der Ähnlichkeit in derjenigen Grösse, wie sie bei diesen Stoffen vorkommen, nicht ausschliesslich auf die Assoziation angewiesen ist, sondern dass dieselben daneben wohl (vergl. Nr. 34d) hervorgerufen werden können durch eine mit ν und t zusammenhängende aussergewöhnlich grosse Änderung des Volumens eines Einzelmoleküls (Kompressibilität, vergl. Nr. 30c, Änderung von b_w , vergl. Nr. 43), oder durch eine aussergewöhnliche

341) So z. B. das Volum des gesättigten Dampfes, wenn die koexistierende Flüssigkeit assoziiert ist, vergl. Fig. 27 wenn der Flüssigkeitskamm steigt. Stoffe, deren Moleküle in koexistierenden Dampf- und Flüssigkeitszuständen gleich oder in gleichem Grade assoziiert sind, nennt *Batschinski*, ZS. physik. Chem. 40 (1902), p. 629, *Moscou Bulletin de la Soc. Imp. der Nat.* 17 (1903), p. 188, *orthomer*.

342) Dies fasst alle auf die thermische Zustandsgleichung zurückführbare Eigenschaften zusammen.

343) So weist der grosse Unterschied von a_w für Alkohol berechnet aus der Verdampfungswärme und aus der inneren isothermischen Ausdehnungsarbeit (vergl. Fussn. 513) der komprimierten Flüssigkeit, verglichen mit dem für Äther (*Hall, Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 899, vergl. Fussn. 186) auf Assoziation von Alkohol im Flüssigkeitszustand.

Auslösung von Energie durch die Annäherung der Moleküle [vergl. Nr. 30d, Änderung von α_w , vergl. Nr. 48 (vergl. Fussn. 343)]³⁴⁴), oder eine aussergewöhnliche Änderung der Konglomeratenkomplexität oder des Grades der Scheinassoziatio(n) (Nr. 49c). Wir wollen die Stoffe, welche aus letzteren Gründen Abweichungen von der Ähnlichkeit zeigen, auch wenn diese Abweichungen so stark werden, dass sie einer ausgesprochenen Assoziatio(n) gleichen, als *ohne Assoziatio(n) devii(re)nde Stoffe* unterscheiden und für die Stoffe, welche Abweichungen zeigen, die durch den der Polymerisation analogen Prozess hervorgerufen sind, den Namen *assoziirte Stoffe* reserviren^{345) 346)}.

b) Je nachdem bei einem Stoffe weniger Grund zur Annahme eines Assoziationsprozesses (oder eines Deviationsprozesses) vorliegt, kann derselbe mit mehr Recht *normal* genannt werden. Welche Stoffe man *normale* nennen soll, bleibt also etwas unbestimmt, und der Begriff des *ganz normalen* Stoffes ein Grenzbegriff. Beispiele assoziirter Stoffe sind Wasser und Alkohol (vergl. Fussn. 333), Beispiele normaler Isopentan und Kohlensäure.

Was das Zusammentreten der Moleküle aus dem *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) zu komplexen Molekülen oder Konglomeraten und besonders zu solchen, die der Scheinassoziatio(n) (Nr. 49c) zuzuordnen sind, betrifft, so ist die Annahme, dass dies auch bei den normalen Stoffen geschieht, an und für sich (Nr. 30) gar nicht unverträglich mit der mechanischen Ähnlichkeit der die normalen Stoffe bildenden Molekülsysteme, wenn dasselbe nur ein korrespondirendes ist. Es liegt daher auch kein Grund vor, dasselbe nicht bei allen normalen Stoffen anzunehmen (vergl. Nr. 23, 48 und 49)⁵⁵⁹⁾. Der Bildung jener Konglomerate, welche man normale (oder physikalische) nennen könnte, steht als Assoziatio(n) eine weitergehende, die Ähnlichkeit in dem Sinne der chemischen Wirkung störende Bildung von weiteren oder grösseren, längere Zeit bestehenden komplexen Molekülen gegenüber. Die möglichst vollständige Abwesenheit über ein grosses Gebiet der Zustandsgleichung aller dieser, den chemischen ähnlichen Wirkungen [sowie auch der obenerwähnten (vergl. a), physikalisch

344) Es haben die assoziirten Stoffe meist eine grosse Dielektrizitätskonstante, vergl. M. Brillouin, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

345) Diese Definition, die Kapillarität und Reibung einschliesst, geht weiter als die auf Grund der thermischen Zustandsgleichung allein. Bei ohne Assoziatio(n) stark devii(re)nden Stoffen können die Abweichungen grösser werden als bei solchen mit schwacher Assoziatio(n).

346) Assoziationsgrad siehe Nr. 37b.

äquivalenten, der Ähnlichkeit auch nicht annähernd gehorchenden, aussergewöhnlich grossen (vergl. Nr. 34d) Änderungen von a_w und b_w] vereint die normalen Stoffe zu einer besonderen Klasse. Wir wollen mit Rücksicht auf die Eigentümlichkeiten der Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen statt des Begriffes der Gruppe normaler Stoffe den Begriff der *Reihe von normalen Stoffen* einführen, indem wir die normalen Stoffe als eine dem Korrespondenzgesetz, wenn man sich auf die nächstvorangehende und nächstfolgende beschränkt, am besten genügende mechanisch nahezu ähnliche Klasse von Stoffen, die im Ganzen aber nach einer Reihe fortschreitende Änderungen zeigt, auffassen.

Die Kriterien für die Unterscheidung der normalen Stoffe von den anderen, unserer Definition nach zugleich die für die mechanische Ähnlichkeit, behandeln wir Nr. 37.

c) In verschiedenen Gebieten kann die Assoziation mehr oder weniger hervortreten; es kann daher auch wohl ein Stoff in einem bestimmten Gebiet (oberhalb einer bestimmten Temperatur) normal sein, während er in einem andern assoziiert ist, so ist z. B. Wasser oberhalb 230° C normal, unterhalb assoziiert gefunden³⁴⁷). Auch kann für eine bestimmte Reihe von Zuständen (für die der Assoziationsgrad, Nr. 37, konstant bleibt) der Stoff sich als ein normaler verhalten³⁴⁸), z. B. gesättigter Essigsäuredampf von $t = 0,97$ bis $t = 1$ (*Young* [c]), dessen Volumina z. B. wenigstens angenähert³⁴⁹) mit denen Fluorbenzols³³³) korrespondieren; Vergleichung mit dem Normalzustande, z. B. durch $\frac{p v_{Mk}}{R_M T}$, zeigt in diesem Fall die Assoziation³⁵⁰).

Wir berücksichtigen weiter in Anbetracht des für diesen Art. ver-

347) *J. J. van Laar*. ZS. physik. Chem. 31, *van 't Hoff*-Jubelb. (1899), p. 1; Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1905, p. 582; für Wasserdampf vergl. auch *E. Bose*, ZS. für Elektrochemie 14 (1908), p. 269. Für Kräfte in a_{wab} , die den bei der Assoziation auftretenden ähnlich sind, siehe auch Fussn. 713.

348) Vergl. auch *Ph. A. Guye* und *A. Baud*, Arch. d. sc. phys. et natur. (4) 11 (1901), p. 541.

349) *Van der Waals* [e] Okt. 1902, p. 391 achtet für gesättigten Essigsäuredampf das Auftreten eines Minimums des Assoziationsgrades für t zwischen 0,8 und 0,9 möglich. *Van Laar*³⁵¹) stellt dasselbe in die Nähe des kritischen Punktes.

350) Auch der Flüssigkeitszweig der Grenzlinie von Essigsäure korrespondiert angenähert mit dem von $C_6 H_5 F$, was entweder dem Umstande zugeschrieben werden kann, dass der Assoziationsgrad da wenig oder mit $C_6 H_5 F$ korrespondierend variiert, oder dass die Assoziation auf das Volumen von Essigsäure im Flüssigkeitszustand nur einen geringen Einfluss ausübt.

fügbaren Raumes die assoziierten Stoffe, deren theoretische Behandlung noch in den ersten Anfängen ist ³⁵¹), nur in soweit dies für das Verständnis der normalen und der ohne Assoziation deviirenden unumgänglich ist.

d) Die Vergleichung der Stoffe untereinander in Bezug auf Korrespondenz, eventuell behufs Bildung der Nr. **34a** genannten Gruppen, wird vereinfacht durch die Zurückführung der gegenseitigen Unterschiede auf die eines jeden einzelnen Stoffes mit einem Vergleichstypus. Es würden die einatomigen Stoffe, wenn genügende Beobachtungen über dieselben vorlägen, wohl am meisten zu empfehlen sein, um zusammen die Reihe ³⁵²) von normalen Vergleichstypen, welche dem in *b* eingeführten Gedanken entspricht, zu bilden. Auf die Erweiterung des diesbezüglichen, zur Zeit vorliegenden und noch wenig ausgedehnten Beobachtungsmaterials wird in Leiden ³⁵³) hingearbeitet.

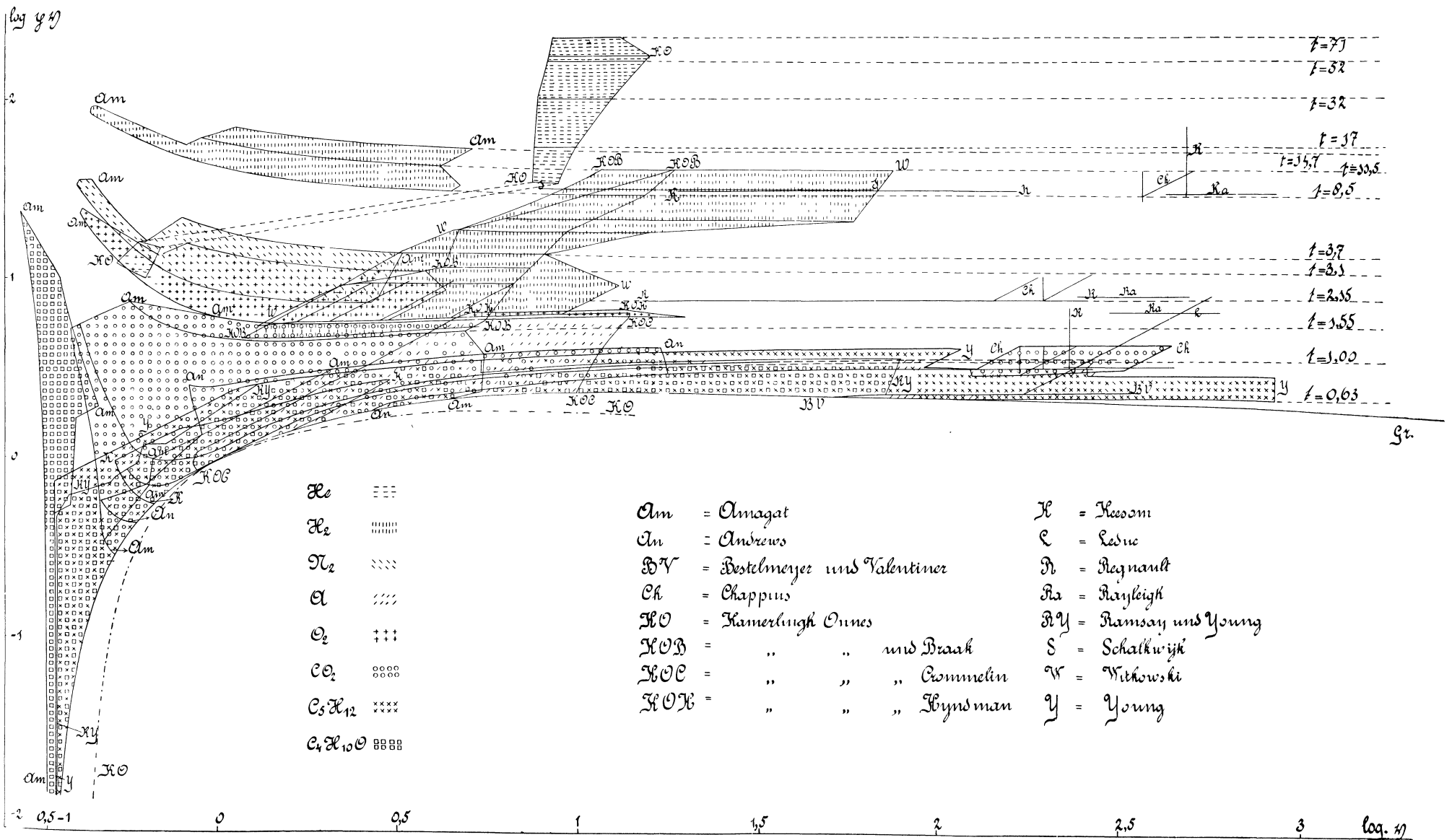
Wir sind noch weit entfernt davon, dass jene möglichen, für das Verständnis der Zustandsgleichung unentbehrlichen Messungen ausgeführt wären (vergl. Nr. **34c**), und haben uns zu den Stoffen, über welche einigermaßen ausgedehnte Messungen vorliegen, zu wenden. Von diesen ist vorläufig keiner für sich allein geeignet, um als Typus eines normalen Stoffes zu dienen. Denn zusammenhängende Messungen über verschiedene Zustände, sowohl oberhalb der kritischen Temperatur, wie in der Nähe des kritischen Zustandes, im überhitzten und im gewöhnlichen Dampf- und Flüssigkeitszustand, und im stark komprimierten Zustand, liegen nur bei Äthyläther vor. Und bei diesem, leider auch wohl nicht ganz assoziationsfreien Stoff, ist das Gebiet der reduzierten Zustände nach oben hin immerhin sehr beschränkt (siehe Tafel I Nr. **36**) und sind die Beobachtungen teilweise nicht sehr genau.

³⁵¹) Vergl. weiter *J. W. Gibbs* [c] p. 234 u. f., *J. D. van der Waals* [b] p. 27 u. f., [d] p. 159 u. f. und l. c. Fussn. 349, *J. J. van Laar* [d]. Auch Nr. **49**.

³⁵²) Auch *Nernst* ³⁵⁴) weist darauf hin, dass Argon und Krypton nicht ganz korrespondieren in ihren Dampfspannungen. Vergl. *H. Happel*, Habilitationsschr. Tübingen (Leipzig) 1906, vergl. auch Fussn. 988 und 989.

³⁵³) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904). Als Vorbereitung waren daselbst schon früher die zweiatomigen Gase in Angriff genommen: *H. Kamerlingh Onnes* mit *H. H. F. Hyndman*, Leiden Comm. Nr. 69 (1901), 78 und 84 (1902); mit *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 97a (1906), 99a, 100 (1907). Jetzt sind die ersten Messungen über He: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907) und c (1908), 112 (1909), 119, 124b (1911), und über A: *H. Kamerlingh Onnes* mit *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910), *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115, 118a (1910), angestellt. Es hat die Verflüssigung des Heliums (Nr. **20d**) für das einatomige Helium ein sehr ausgedehntes Gebiet der Zustandsgleichung genauen Messungen zugänglich gemacht (vergl. Fussn. 370).

TAFEL I.



36. Empirische reduzierte Zustandsgleichung für normale Stoffe.

Aus Tafel I ist zu ersehen, dass die Beobachtungen sich bei den verschiedenen Stoffen mit Ausnahme von nur einigen jedesmal nur innerhalb enger (den gewöhnlichen Versuchsverhältnissen entsprechenden) Grenzen bewegen. Es sind daselbst in einem $\log p v$, $\log v$ -Diagramm die Felder, welche einerseits den wichtigsten und genauesten, andererseits den zur Ergänzung der empirischen Zustandsgleichung besonders geeigneten Beobachtungen entsprechen, angegeben ³⁵⁴⁾ ³⁵⁵⁾.

Ungeachtet der geringen Ausdehnung des Feldes für jeden einzelnen Stoff würde man doch, wenn das Gesetz der korrespondierenden Zustände für alle normalen Stoffe streng gültig wäre, $p = f(v, t)$, die reduzierte Zustandsgleichung [Gl. (22)], m. a. W. den Typus des normalen Körpers, auf Grund der Beobachtungen wohl zur Darstellung bringen können. Man hätte dazu die teilweise übereinander fallenden Gebiete für Stoffe, die im gemeinschaftlichen Gebiet als normal erkannt sind, an einander zu reihen ³⁵⁶⁾. Nun das Gesetz numerisch nicht exakt gilt und die systematischen Abweichungen der verschiedenen Stoffe von einander nicht bekannt sind, ist es nur möglich eine gewisse *mittlere Zustandsgleichung*

³⁵⁴⁾ Das Diagramm ist mit v konstruiert, vergl. dazu Fussn. 362. Es sind dargestellt die Beobachtungen von *Regnault* (CO_2 , N_2 , H_2) ¹⁴⁶⁾, *Andrews* (CO_2) [a, b], *Amagat* ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, CO_2 , O_2 , N_2 , H_2) [a], *Ramsay* und *Young* ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) ³⁶⁵⁾, *Young* (Isopentan) [d] [für den Dampf bei niedrigen Drucken siehe *Young* und *Thomas*, London Proc. Phys. Soc. 13 (1895), p. 658], *Leduc* [a], *Chappuis* (CO_2 , N_2 , H_2), Trav. et Mém. Bur. Intern. des Poids et Mes. t. 6 (1888), p. 1; t. 13 (1907), *Bestelmeyer* und *Valentiner* (N_2), Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 61, *Rayleigh* (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2), Phil. Trans. A 204 (1905), p. 351, *Keesom* (CO_2) [a], *Schalkwijk* (H_2), Leiden Comm. Nr. 70 (1901), *Kamerlingh Onnes* und *Hyndman* (O_2), Leiden Comm. Nr. 78 (1902), *Witkowski* (H_2), Krakau Anz. 1905, p. 305, *Kamerlingh Onnes* und *Braak* (H_2), Leiden Comm. Nr. 97a (1906), 100a (1907), *Kamerlingh Onnes* (He), [e] Nr. 102a und c (1907/08), Nr. 119, 124b (1911), *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 118b (1910), *Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 115 und 118a (1910). Augenfällig ist z. B. das Bedürfnis an Beobachtungen bei hohen Drucken (vergl. Nr. 39b).

In diesem Diagramm treten einige Abweichungen vom Gesetz korrespondierender Zustände unmitttelbar zum Vorschein, die erst in Nr. 38 weiter behandelt werden (vergl. Fussn. 355).

³⁵⁵⁾ Es können durch andere Annahmen über die kritischen Grössen (vergl. auch Nr. 38) der dargestellten Stoffe kleine Verschiebungen der Beobachtungsgebiete bedingt werden. Die Grenzlinie nach Isopentan ist gezogen, die nach He durch ——— dargestellt.

³⁵⁶⁾ Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 15.

durch Berücksichtigung möglichst vieler sorgfältiger Beobachtungen über normale Stoffe abzuleiten und in dieser Weise einen *fingirten Stoff* als mittleren Typus der normalen Stoffe aufzustellen.

In dieser Weise hat *Kamerlingh Onnes*³⁵⁷⁾ das Aufstellen einer Zustandsgleichung behufs systematischer Zusammenfassung (vergl. Nr. 4) und Diskussion des Beobachtungsmaterials³⁵⁸⁾ und der Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände angefasst.

Ausgehend von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18a und Nr. 30b) denkt derselbe sich p nach Potenzen von $\frac{1}{v}$ und $\frac{1}{T}$ entwickelt. Die Glieder der unendlichen Reihe werden zusammengezogen zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtungen giltigen Polynom³⁵⁹⁾:

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right\}, \quad (31)$$

welches so gewählt ist, dass die Koeffizienten sich über den grössten Teil des von den Beobachtungen umfassten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen³⁶⁰⁾. Die Koeffizienten A, B, \dots werden *Virialkoeffizienten* (vergl. Nr. 18a) genannt und als Polynome nach T dargestellt³⁶¹⁾; dabei ist (vergl. Nr. 18a), wenn durch geeignete

357) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 71, 74 (1901).

358) Auch die theoretischen Zustandsgleichungen können behufs Vergleichung mit den Beobachtungen in diese Form gebracht werden. Vergl. die ersten Koeffizienten der Entwicklung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten Koeffizienten Nr. 44a.

359) Wird v zu v_{\odot} spezialisiert (Einh. b), so werden dementsprechend die von den Einheiten abhängigen Grössen (vergl. Fussn. 175) A zu A_{\odot} , B zu B_{\odot} , u.s.w.

Wegen des Abbrechens der Reihe in Gl. (31) werden die Virialkoeffizienten B, C, \dots sich unterscheiden von den entsprechenden Koeffizienten in der unendlichen Reihe (vergl. Fussn. 358 und 360).

360) Die Koeffizienten können (auch mit kleinsten Quadraten berechnet) nur eine angenäherte Darstellung für ganz bestimmte Beobachtungen geben. Die getroffene Wahl entspricht einigermaßen der Genauigkeit und dem Umfang des vorliegenden Beobachtungsmaterials.

Die Bezeichnungen sind hier etwas andere als in den unter Fussn. 357 angeführten Abhandlungen; dies ist besonders zu berücksichtigen bei den Zahlenwerten in Gl. (37). Es entsprechen diese den in den Leiden Comm. mit VII, 1 angedeuteten Koeffizienten.

361) Es sollen also in die Koeffizienten dieser Polynome die Koeffizienten aller empirischen Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, Dampfspannungen, Dichten von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit, Unterschiede der verschiedenen spezifischen Wärmen, latente Wärmen u. s. w. enthalten sein.

Experimente festgestellt worden ist, dass die *Avogadro*skaala (Nr. 82a) mit der *Kelvin*skaala zusammenfällt, was wir (vergl. Nr. 82a) voraussetzen werden,

$$A = RT \quad (32)$$

zu setzen.

Mit

$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}, \quad (33)$$

vergl. Nr. 41, wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$p \frac{v}{K_4} = t \left\{ 1 + \mathfrak{B} \frac{K_4}{v} + \mathfrak{C} \frac{K_4^2}{v^2} + \mathfrak{D} \frac{K_4^4}{v^4} + \mathfrak{E} \frac{K_4^6}{v^6} + \mathfrak{F} \frac{K_4^8}{v^8} \right\}, \quad (34)$$

wo $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \dots$, die *reduzierten Virialkoeffizienten*³⁶²⁾, nach dem Muster

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6} \quad (35)$$

und

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{R T_k} B, \quad \mathfrak{C} = \frac{p_k^2}{R^2 T_k^2} C, \quad \text{u. s. w.} \quad (36)$$

gebildet sind³⁶³⁾. Eine Darstellungsform³⁶⁴⁾, welche sich bei den Beobachtungen von *Amagat* [a] über $H_2, O_2, N_2, C_4 H_{10} O$, von *Ramsay* und *Young*³⁶⁵⁾ über $C_4 H_{10} O$ und von *Young* [d] über Isopentan möglichst anschliesst³⁶⁶⁾, hat die Koeffizienten³⁶⁷⁾

362) Diese sind nicht von den Einheiten abhängig (vergl. Fussn. 359). Die Einführung von K_4 in Gl. (34) hat den Zweck, die Beziehungen (36) unabhängig von der experimentell gegenüber p_k und T_k weniger verlässlichen Bestimmung von v_k zu machen. Für die Vergleichung von zwei Stoffen empfiehlt sich also auch das $\log p K_4^{-1} v$, $\log K_4^{-1} v$ -Diagramm (vergl. Fussn. 354). Für K_4 wird in dieser Gl. die mit v_{kd} berechnete K_{4d} (vergl. Nr. 50b und Fussn. 453) benutzt.

363) Anwendungen dieser Gl.: Einh. c, Nr. 83b, d, 42d, Fussn. 574, 635 und 646, Nr. 66c, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 90c.

364) Zur Ableitung dieser Polynome aus den Isothermenbestimmungen werden zunächst für jede Isotherme an sich *individuelle Virialkoeffizienten* berechnet, diese sodann reduziert, für die verschiedenen in Betracht gezogenen Stoffe aneinandergereiht und zuletzt zu Temperaturpolynomen ausgeglichen.

365) *W. Ramsay* und *S. Young*. London Phil. Trans. A 178 (1887), p. 57.

366) Der Wert der Koeffizienten hängt ab von der Wahl der Stoffe und der Verteilung der Beobachtungen (vergl. weiter im Text).

367) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 19 (1908), p. 18. Individuelle Virialkoeffizienten (vergl. Fussn. 364 und 360) für H_2 ; *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a und b (1907), für He: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907), für A: *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910).

	1	2	3	4	5	
10^3 b	117,796	— 228,038	— 172,891	— 72,765	— 3,1718	(37)
10^4 c	135,580	— 135,788	295,908	160,949	51,1090	
10^5 d	66,0235	— 19,9678	— 137,1572	55,8508	— 27,1218	
10^7 e	— 179,9908	648,5830	— 490,6830	97,9402	4,58195	
10^9 f	142,3482	— 547,2487	508,5362	— 127,7356	12,21046	

Es ist wahrscheinlich, dass die Temperaturpolynome systematisch durch die Reihenfolge der gewählten Substanzen beeinflusst werden (ähulich wie wenn man eine Kurve an Stelle einer Folge verschieden geneigter Geraden stellen würde). Doch sind dieselben vorläufig als die beste Darstellung der *mittleren empirischen reduzierten Zustandsgleichung* zu betrachten.

Bildet man derartige Formeln, welche nicht einen möglichst guten mittleren Anschluss an verschiedene Stoffe haben, sondern möglichst gut für das Beobachtungsgebiet eines einzelnen Stoffes sich diesem Stoff selbst und im weiteren Gebiet möglichst sich der mittleren Zustandsgleichung anschliessen, so findet man *spezielle empirische reduzierte Zustandsgleichungen*³⁶⁸), deren Differenz für normale Stoffe die Abweichungen von der Korrespondenz systematisch, wenn auch empirisch, darstellen.

Einen Übergang von den mittleren zu den speziellen bilden die *mittleren empirischen Zustandsgleichungen für spezielle Klassen*, z. B. die mittlere empirische reduzierte Zustandsgleichung für die einatomigen Stoffe³⁶⁹).

Insofern die Stoffe sich für die Bestimmung der aufeinanderfolgenden Koeffizienten nach den kritischen Temperaturen ordnen, nach welchen wieder systematische Unterschiede der Stoffe vorzukommen scheinen (Nr. 34c), wird der Einfluss des Umstandes, dass verschiedene Stoffe sich am Aufbau der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (sei es der allgemeinen oder der einer Klasse) beteiligen, deutlich hervortreten und

368) H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 74 (1901) für CO_2 (neuerdings angewendet von Worthing, Fussn. 637, Nr. 89a und d, Fussn. 1123). Für H_2 : H. Kamerlingh Onnes, siehe J. P. Dalton, Leiden Comm. Nr. 109a (1909), p. 9. Die speziellen empirischen Zustandsgleichungen sind angewiesen für die thermodynamische Umrechnung (Nr. 54a). Für die Vergleichung verschiedener Beobachtungsreihen mit einander genügt öfters schon die mittlere empirische Zustandsgleichung. Vergl. Fussn. 363.

369) H. Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin. Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Es wird da auch gezeigt, wie man die Stoffe durch Vergleichung der Abweichungen der experimentellen Isothermen von Gl. (37) mit einander vergleichen kann. Vergl. auch Fussn. 920.

berührt (es ist hier selbstverständlich nur von angenäherter Berührung die Rede) jede spezielle Zustandsgleichung die mittlere nur in einem bestimmten Gebiet. Es ist die mittlere Zustandsgleichung dann gewissermassen die Umhüllende der reduzierten speziellen Zustandsgleichungen ³⁷⁰).

37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation. a) So lange man sich auf den Standpunkt stellen konnte ³⁷¹), dass die grösseren Abweichungen der Stoffe von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände auf Rechnung der Assoziation (Nr. 35), die kleineren auf Rechnung restirender Ungleichheiten der Moleküle (vergl. Nr. 34d) zu setzen sind ³⁷²), konnte man die Kriterien für die Abweichung von der Ähnlichkeit zugleich als solche für die Assoziation betrachten. Die neben der Assoziation in Nr. 34d angeführten Umstände können aber, wie besonders für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur der Fall zu sein scheint, Abweichungen von derselben Grösse als die Assoziation zu Folge haben. Es müsste also, bevor ein Kriterium für die Assoziation angewandt wird, ausgemacht werden, ob dasselbe eindeutig auf diesen Prozess hinweist. Vor der Hand scheint es nicht möglich, dieses von irgend einem der Kriterien, welche als solche aufgestellt sind, auszusagen (vergl. weiter d).

Die Kriterien für die Ähnlichkeit sind der Vergleichen der Zustandsgleichungen nach Gl. (22) oder den Beziehungen (20) und (21) in Nr. 26, sowie (23) und (24) in Nr. 29 zu entnehmen.

b) Urteilt man nach der Grösse der Abweichungen, so ist die innere Reibung wohl das schärfste Kriterium, um über die Ähnlichkeit verschiedener Stoffe zu urteilen ³⁷³). Man darf erwarten, dass es auch über einen der Gründe der Abweichung Aufklärung geben kann, denn Formunterschiede der Moleküle werden sich für die innere Reibung in gewissen Zustandsgebieten stark bemerkbar machen.

370) Hier leuchtet ein, wie erwünscht die Untersuchung der Zustandsgleichung desselben Stoffes über ein so grosses Gebiet der reduzierten Temperaturen und Drucke ist, wie das durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c, d) möglich geworden ist [vergl. Nr. 21f und weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904)].

371) Vergl. *J. D. van der Waals*, Deutsche Revue, März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161.

372) Vergl. auch Fussn. 255.

373) Siehe über die verschiedenen Weisen, in der dieses geschehen ist, Fussn. 278. Dieses Kriterium zeigt aber Abweichung, wo sonst gute Übereinstimmung besteht, sodass die Bildung der Mittelwerte für *L* und *Z* bei den Vorgängen der inneren Reibung in ganz anderer Weise als bei den thermischen Vorgängen zu Stande kommt. Vergl. *M. v. Smoluchowski*, Kosmos 35 (1910), p. 549.

Für die Erkenntnis anderer spezieller Gründe für die Abweichung von der Ähnlichkeit ist von den verschiedenen thermischen [vergl. Nr. 26, besonders Gl. (20) und (21)], sowie kapillaren und Reibungsabweichungen keine prinzipiell den andern vorzuziehen. Das von *Eötvös* hervorgehobene Kriterium der Kapillarität³⁷⁴⁾ wird, seit *Ramsay* und *Shields*³⁷⁵⁾ dasselbe auf viele Stoffe anwendeten, als Kriterium für die Assoziation bevorzugt. Wir besprechen also zunächst dieses noch etwas ausführlicher.

*Eötvös*²⁷⁷⁾ fand die Nr. 29a angeführte Grösse $\frac{d}{dT}(\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3}) = k_{\text{Eö}}$, welche für verschiedene Stoffe in übereinstimmenden Zuständen denselben Wert hat, in einem weiten Temperaturbereich konstant; was von *Ramsay* und *Shields* bis etwa $t = 0,95$ bestätigt wurde; und zwar ist nach diesen für viele Stoffe $k_{\text{Eö}} = 2,12$ [Erg/1° K]³⁷⁶⁾ ³⁷⁷⁾. Das Zutreffen dieser Beziehung³⁷⁸⁾ ist leicht zu konstatieren und dies spricht für die Anwendung derselben als Kriterium für die Ähnlichkeit. Wird der Grösse $\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3}$ der Name *freie Oberflächenenergie pro Molekül der Oberfläche*³⁷⁹⁾ beigelegt, so kann dies an den Bau

374) Dasselbe gilt nur für eine bestimmte Reihe von Zuständen: Flüssigkeit in Berührung mit gesättigtem Dampf und die benachbarten Zustände, welche unter Mitwirkung von Kapillarkräften im zweiphasischen Gleichgewicht bei gekrümmter (und zwar bei Vergleichung zweier Stoffe ähnlich gekrümmter) Trennungsfläche koexistieren können (vergl. Fussn. 400).

375) *W. Ramsay* und *J. Shields*. J. chem. soc. 63 (1893), p. 1089. ZS. physik. Chem. 12 (1893), p. 433.

376) Oder 0,212 Mikroclausius (Einh. e).

377) $\psi_{\sigma} = f(t)$ wurde zuerst beinahe bis an die kritische Temperatur untersucht von *R. Eötvös*²⁷⁷⁾, sodann mit Anschluss an sehr tiefe Temperaturen von *E. C. de Vries*, Leiden Comm. Nr. 6, Diss. Leiden 1893, vergl. auch *van der Waals* [c] p. 695 Fussn. 2, weiter von *Ramsay* und *Shields*³⁷⁵⁾, sodann zur Prüfung des *van der Waals*'schen Gesetzes (*van der Waals* [c] p. 716, [d] p. 265)

$$\psi_{\sigma} = A T_k^{1/3} p_k^{2/3} (1-t)^{3/2}$$

bis ganz nahe an $t = 1$ verfolgt von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 18 (1895) und Nr. 28 (1896). Vergl. auch *D. A. Goldhammer*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 577.

378) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 165, führt die *Eötvös*'sche Beziehung auf Proportionalität zwischen der *Oberflächenenergie pro Molekül der Oberfläche* ($u_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3}$) und der molekularen inneren Energie zurück, und leitet diese mit einem der Grössenordnung nach richtigen Proportionalitätsfaktor sodann ab aus der Annahme, dass die Attraktion eines Moleküls sich nur auf die unmittelbar angrenzenden Moleküle erstreckt (vergl. Nr. 30d).

379) Von *W. Ostwald* [a] p. 542 weniger geeignet *molekulare Oberflächenenergie* genannt. *Minkowski*, Enc. V 9, Nr. 18, hat für $d/dT(\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3})$ den Namen *molekulare Oberflächenentropie* vorgeschlagen. Es wäre aber besser den entsprechenden Namen *Oberflächenentropie pro Molekül der Oberfläche* für $v_{\text{liq M}}^{2/3} d\psi_{\sigma}/dT$ zu reservieren.

derselben erinnern. Wenn aber *Ramsay* und *Shields* für den Fall, dass

$$k_{E\delta} = \frac{2,12}{x_R^{2/3}} [\text{Erg}/1^\circ \text{K}] \quad (38)$$

gefunden wird, auf das Vorliegen einer Flüssigkeit schliessen, in welcher die Moleküle aus Konglomeraten oder Komplexen von im Mittel je x_R einfachen chemischen Molekülen bestehen, also mit $\frac{M_R}{M} = x_R$ oder mit dem *Assoziationsgrad* x_R (wenn man will, dem Verhältnis der Molekülzahl im *Avogadro'schen* Zustand zu der durch die Assoziation verkleinerten entsprechenden Molekülkonglomeratenzahl), so darf diese Bestimmung nur als eine neue Hypothese angesehen werden ³⁸⁰⁾ ³⁸¹⁾.

380) *J. D. van der Waals* [c] p. 714, wo der Assoziationsgrad in anderer Weise berechnet wird; vergl. auch *W. Ramsay*, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 106 und *A. Batschinski*, ZS. physik. Chem. 75 (1911), p. 665. Vergl. auch *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 9 (1911), p. 505.

381) Übrigens haben spätere Messungen, *P. Dutoit* und *L. Friederich*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 9 (1900), p. 105, *Ph. A. Guye* und *A. Baud*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 11 (1901), p. 449, 537, *Mlle. I. Homfray* und *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 1 (1903), p. 505, an einer Anzahl komplizierter organischer Flüssigkeiten, bei denen aber zur Annahme von *Dissoziation* im Flüssigkeitszustand keine genügenden Gründe vorliegen, für $k_{E\delta}$ Werte ergeben, die beträchtlich grösser als 2,12 sind. Diese Daten, kombiniert mit denen von *E. C. C. Baly* und *F. G. Donnan*, J. chem. soc. 81 (1902), p. 907, von *B. D. Steele*, *D. Mc Intosh* und *E. H. Archibald*, London Phil. Trans. A 205 (1905), p. 99. und von *L. Grunmach*, Physik. ZS. 7 (1906), p. 740, über verflüssigte Gase scheinen darauf hinzuweisen, dass auch betreffs $k_{E\delta}$ die Stoffe (mit für die komplizirtere kleinen mit der Konstitution zusammenhängenden Abweichungen) nach ihren kritischen Temperaturen aneinandergereiht werden können (vergl. Nr. 34c), und es könnte dann als Kriterium für die Assoziation jedenfalls nur ein beträchtliches Austreten aus dieser Reihe gelten (vergl. aber diese Nr. a). *Dutoit* und *Friederich*, l. c. p. 128, ziehen als Kriterium dafür die Nichtkonstanz von $k_{E\delta}$ mit ändernder Temperatur [vergl. auch *G. Carrara* und *G. Ferrari*, Gazz. chim. ital. 36, 1 (1906), p. 419] vor. *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1906), p. 349, sieht in der Abweichung von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w einen Grund, allen beobachteten Stoffen Assoziation zuzuschreiben (vergl. Fussn. 559), dessen Grad in einer nach $k_{E\delta}$ geordneten Reihe kontinuierlich zunehme; eine quantitative Verbindung zwischen den Unterschieden von $k_{E\delta}$ und den sonstigen Abweichungen von der genannten Zustandsgleichung wurde aber von diesem Forscher nicht festgestellt. Wegen der von *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 129, vergl. auch ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 713, angegebenen Kriterien für die Assoziation mittels der von ihm geprüften empirischen Beziehungen der Oberflächenspannung, deren verschiedene sich nicht decken mit dem Korrespondenzgesetz, vergl. die zitierten Arbeiten. Vergl. weiter auch Fussn. 278.

R. O. Herzog, ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 830, verbindet die *van der Waals'sche* Formel (Fussn. 377) mit der *Avenarius'schen* Ausdehnungsformel für die Flüssigkeit (Fussn. 1019) zu einer Beziehung $\log \psi_\sigma + \mu_H v_{\text{liq}} = \text{konst.}$ und prüft dann für verschiedene Stoffe die Proportionalität von μ_H mit ρ_k .

c) Zu den sehr empfindlichen Kriterien für die Ähnlichkeit gehört das der Dampfspannung. Für die Unterscheidung von normalen und assoziierten Stoffen wird es gewöhnlich in der Form von Gl. (12) angewandt und wird für assoziierte Stoffe ³⁸²⁾

$$f_w > 2,9 \quad (39)$$

gesetzt.

$$f_w = 2,9 \quad (40)$$

wie gewöhnlich für alle nicht assoziierte Stoffe zu setzen (Nr. 83c), wäre u. a. mit der Aneinanderreihung der Stoffe nach Nr. 35b nicht verträglich.

Dass auch bei kleinen Abweichungen von der Ähnlichkeit ziemlich grosse Abweichungen von der Korrespondenz der Dampfspannungen auftreten, kommt daher, dass einer kleinen Abweichung in ν durch die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion Gl. (19) bei niedrigen Werten von μ ein prozentisch grosser Fehler entsprechen kann. Eben diese Empfindlichkeit des Kriteriums der Dampfspannung für jede Abweichung macht die Brauchbarkeit dieses Kriteriums um die Assoziation von anderen die Abweichungen von der Ähnlichkeit beeinflussenden Umständen zu trennen, sehr fraglich.

Nach der Prüfung von *Mathias* (vergl. Nr. 85 und 34b) über den Wert der Konstante der geraden Mittellinie $b_d = \frac{b_d T_k}{\rho_k}$ [vergl. Gl. (11)] in der Gleichung (21) hat darauf der Wert der kritischen Temperatur einen so grossen Einfluss, dass eine Anwendung dieses Wertes als Kriterium an und für sich für die Assoziation verworfen werden muss.

d) Die verschiedenen thermischen Kriterien werden systematisch vereint in der Vergleichen (vergl. Fussn. 369) einzelner Stoffe mit der mittleren Zustandsgleichung (Nr. 36). Diese Vergleichen kann, wenn die mittlere und die speziellen Zustandsgleichungen in weniger beschränktem Gebiet als bis jetzt (Nr. 36) gegeben sein werden, zu einer übersichtlichen Darstellung sämtlicher Klassen von Abweichungen führen. Unter diesen wird es vielleicht gelingen, das von Assoziation allein herrührende Abweichungsbild herauszuheben. Man wird dabei besonders das spezielle Gebiet der Prüfungen bei den kleinen Dichten, für welche aus Gl. (34) allein \mathfrak{B} , nötigenfalls mit kleinen Korrekturen wegen \mathfrak{C} ,

382) Als Kriterien, aus denen auf Assoziation (aber nicht umgekehrt) zu schliessen sei, verwendet *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 38, 164 (vergl. auch Fussn. 337), ausser diesem noch: den Wert von K_{4d} (Nr. 41, vergl. Nr. 50b), die Krümmung der *Cailletet-Mathias'schen* Mittellinie (vergl. Nr. 85), das Auftreten eines Maximums in der Verdampfungswärme (Fussn. 1048, vergl. Nr. 87c).

in Betracht kommt, und das jedenfalls für die Erkennung der von Assoziation freien Erscheinungen wichtig ist, zur Hilfe zu ziehen versuchen. In jenem Gebiet werden, weil da das Ersetzen der Moleküle durch Kugeln von mittlerem Radius auch für ganz anders gestaltete wohl erlaubt scheint, der Einfluss der Abweichung von der Formähnlichkeit und der mit dieser unmittelbar zusammenhängenden Eigenschaften (z. B. Anordnungskompressibilität, Nr. 34d) zurückgedrängt.

38. Abweichungen von der Korrespondenz bei nicht assoziierten Stoffen; die Deviationsfunktionen. a) *Kirstine Meyer*³⁸³⁾ hat versucht, durch eine empirische Abänderung in der Fassung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände dasselbe numerisch zutreffender zu machen, indem die Temperaturen und das Volumen von einem anderen Nullpunkt ab gezählt³⁸⁴⁾, dementsprechend

$$t_{\text{MEY}} = \frac{T - T_{0\text{MEY}}}{T_{\text{k}} - T_{0\text{MEY}}}, \quad v_{\text{MEY}} = \frac{v - v_{0\text{MEY}}}{v_{\text{k}} - v_{0\text{MEY}}} \quad (41)$$

gesetzt werden, die p , v , T -Zustandsflächen also reduziert werden, nachdem man dieselben ein wenig verschoben hat. Es ist deutlich, dass man in dieser Weise über zwei weitere spezifische Konstanten $T_{0\text{MEY}}$ und $v_{0\text{MEY}}$ verfügt, mit denen man ausser dem kritischen Punkte noch einen anderen Punkt auf der einen mit einem entsprechenden auf der anderen reduzierten Fläche zum Zusammenfallen bringen und also jedenfalls in dem zwischen beiden liegenden Gebiet näheren Anschluss erzielen kann. *Berthelot*³⁸⁵⁾ kam zu demselben Resultat. Es kann die Betrachtung der Beziehung von $T_{0\text{MEY}}$ als Funktion von T_{k} wieder beitragen zu der in Nr. 34 betrachteten Aneinanderreihung der Stoffe³⁸⁶⁾. Prüft man die Annahme aber mit Rücksicht auf eine empirisch richtige Darstellung der Abweichungen im ganzen Gebiet, so ergibt sich, dass dieselbe die Schwierigkeiten nicht hebt. Soll weiter das Gesetz der korrespondirenden Zustände nach der Einführung derartiger Änderungen nicht jede theoretische Bedeutung verlieren, so müssten für die Einführung der *Meyer*'schen Konstanten auch annehmbare Gründe bei-

383) *K. Meyer* geb. *Bjerrum*, Kon. Danske Vid. Selsk. Skr. Nat. Afd. (6) 9 (1899), p. 155; ZS. physik. Chem. 32 (1900), p. 1; 71 (1910), p. 325.

384) Vorschläge in dieser Richtung wurden schon erbracht von *M. Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113, und *C. Raveau*, Fussn. 321. Vergl. Fussn. 1025.

385) *D. Berthelot*. Paris C. R. 130 (1900), p. 713 und 131 (1900), p. 175.

386) So findet *K. Meyer* bei Vergleichung mit H_2 , wofür $T_{0\text{MEY}} = 0$ gesetzt wird, für N_2 $T_{0\text{MEY}} = 0,19 T_{\text{k}}$, für CO_2 $T_{0\text{MEY}} = 0,23 T_{\text{k}}$, für Äther $T_{0\text{MEY}} = 0,29 T_{\text{k}}$.

gebracht werden ³⁸⁷). Ein solcher Grund könnte sein, dass die kritischen Konstanten durch einen sekundären Einfluss, welcher nicht dem Korrespondenzgesetz unterliegt, gefälscht ³⁸⁸) wären, denn es ist dann formell eine Abänderung von der Art wie die von *Kirstine Meyer* gemachte zu erwarten. Es wären dann aber $T_{0\text{MEY}}$ und $v_{0\text{MEY}}$ nicht konstant, sondern als Funktionen von v und t anzunehmen ³⁸⁹).

b) Abweichungen, welche durch Einführung derartiger Funktionen dargestellt werden können, und welche bei den nicht assoziierten Stoffen zu betrachten sind, wenn es sich z. B. um die Aneinanderreihung der normalen Stoffe (vergl. Nr. 35b) handelt, kann man in folgender Weise im Allgemeinen zum Ausdruck bringen.

Wir verstehen allgemein unter p_α , v_α , t_α Grössen, die aus p , v , T und p_k , v_k , T_k gebildet werden, und die wir α -reduzierten Druck, α -reduziertes Volumen, α -reduzierte Temperatur nennen werden, unter p_{krvT} , v_{krvT} , T_{krvT} ³⁹⁰) Funktionen von v , T , welche bestimmt werden durch

$$p = p_\alpha p_{krvT}, \quad v = v_\alpha v_{krvT}, \quad T = t_\alpha T_{krvT}, \quad (42)$$

und nehmen an, dass die p_α , v_α , t_α so gebildet und die p_{krvT} , v_{krvT} , T_{krvT} dementsprechend so bestimmt sind, dass die p_α , v_α , t_α -Flächen (die α -reduzierten Flächen) für verschiedene Stoffe dieselben werden ³⁹¹).

Umgekehrt gehen wir von der α -reduzierten Zustandsfläche für einen als Vergleichstypus (Nr. 35d) gewählten Stoff zu der Zustandsfläche eines bestimmten Stoffes über, indem wir für jeden Zustand v_α , t_α diesem Zustand entsprechende p_{krvt} , v_{krvt} , T_{krvt} in Rechnung bringen.

Den Zustand $v_\alpha = 10$, $t_\alpha = 1$ [ein Zustand geringer Dichte ³⁹²) bei, oder unmittelbar in der Nähe der kritischen Temperatur] wollen

387) Mit Rücksicht auf eine Vorstellung von $T_{0\text{MEY}}$ als Verdampfungsgrenze vergl. Nr. 88h.

388) Vergl. Nr. 50b und Fussn. 574. Immerhin gilt es dort viel kleinere Unterschiede als die von *Kirstine Meyer* eingeführten, vergl. Fussn. 386 und 574.

389) Es könnte so z. B. eine Verschiedenheit in der Kompressibilität der Moleküle durch eine an der Stelle von $v_{0\text{MEY}}$ tretende Funktion von v und t ausgedrückt werden (vergl. Fussn. 369).

390) Der Index kr deutet auf kritische Reduktions-, siehe weiter im Texte.

391) Wird eine Reihe von Zuständen, z. B. eine Kurve, auf der Zustandsfläche eines Stoffes mit der entsprechenden eines anderen Stoffes verglichen, so stellt sich die Frage, welche Zustandsgrösse dabei am geeignetsten als unabhängige Variable zu wählen ist. Hierüber handelt z. B. Fussn. 985.

392) Bei dieser Dichte kommt bei der den Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit in Gl. (31) das Glied mit C , aber nicht mehr dasselbe mit D in Betracht. Andere als Fundamentalzustand anzunehmende Zustände wären z. B. $v = 10$, $t = 2$, oder $v = 10^8$, $t = 1$ (vergl. Fussn. 398).

wir als *Fundamentalzustand* wählen; die Werte von p_{krvt} , v_{krvt} , T_{krvt} , welche diesem Zustand entsprechen, seien p_{krf} , v_{krf} , T_{krf} . Diese Werte, mit welchen man bei dem Fundamentalzustand aus der α -reduzierten Zustandsfläche zu der Zustandsfläche des untersuchten Stoffes übergeht, nennen wir die *Fundamentalwerte des kritischen Reduktionsdruckes, des kritischen Reduktionsvolumens, und der kritischen Reduktionstemperatur*, diejenigen mit welchen man dies bei irgend einem andern Zustand tut, p_{krvt} , v_{krvt} , T_{krvt} , die *kritischen Reduktionsgrößen* ³⁹³⁾ für den jeweiligen Zustand, endlich mögen als *Deviationsfunktionen* Δ_{pvt} , Δ_{vvt} , Δ_{Tvt} , die Verhältnisse von beiden bezeichnet werden, sodass z.B. $T_{krvt} = \Delta_{Tvt} T_{krf}$. Diese Deviationsfunktionen bestimmen also, wie man die Zustandsfläche des betreffenden Stoffes durch eine mit v_α , t_α fortschreitende Deformation erhält aus der Zustandsfläche des Vergleichsstoffes, nachdem diese den Verhältnissen der Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen, also den *fundamentalen Ähnlichkeitskoeffizienten* (Nr. 28a), entsprechend transformiert ist ³⁹⁴⁾ ³⁹⁵⁾.

Das Studium dieser Deviationsfunktionen wird wahrscheinlich zu der rationellen Klassifizierung der Stoffe nach der Korrespondenz (Nr. 34) beitragen können, was für ein weiteres Vordringen in der Kenntnis des molekularen Baues und der molekularen Kräfte (Nr. 34d) wohl zunächst erwünscht wäre (vergl. Nr. 52).

Als einen ersten Versuch zu einer geeigneten α -Zustandsfläche zu kommen, können wir die Aufstellung der Gl. (34) betrachten, indem wir v und t in derselben als v_α und t_α ansehen.

393) A. Batschinski ³⁴¹⁾ führt in dieser Bedeutung *metakritische Größen* ein [vergl. H. Happel, Physik. ZS. 6 (1905), p. 397]. Vergl. auch die *scheinbaren kritischen Daten* von K. Drucker, ZS. physik. Chem. 52 (1905), p. 641 (vergl. auch Fussn. 905).

394) Es stellen die Deviationsfunktionen also im *van der Waals'schen* Bilde (Fussn. 371, vergl. Fussn. 255) die persönlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Individuen des Geschlechts dar.

395) Wenden wir die allgemeinen Bestimmungen auf das *Meyer'sche* Verfahren an, so haben wir M_{EY} statt α zu setzen und ebenso die weiteren Größen mit diesem Index zu versehen. Das teilweise Zutreffen der *Meyer'schen* Abänderung hängt, wie die Ausführung der Rechnung ergibt, damit zusammen, dass die von den Deviationsfunktionen Δ_{TvtMEY} , Δ_{vvtMEY} ($\Delta_{pvtMEY} = 1$) gegebenen Deformationen der reduzierten Zustandsfläche, welche dieselbe mit der reduzierten typischen zum Zusammenfallen bringen, im Allgemeinen bei niedriger reduzierter Temperatur und grösserer reduzierter Dichte grösser zu nehmen sind. Im übrigen dürfte die Form, welche die Deviationsfunktionen der *Meyer'schen* Abänderung zufolge annehmen, nicht wahrscheinlich sein.

c) Wir wollen jetzt noch, indem wir bei einem anderen als dem soeben als typischen angenommenen Vergleichsstoff (β) in allen Zuständen dieselben kritischen Reduktionsgrössen anwenden und demgemäss v_α und t_α durch v und t nach Nr. 26 ersetzen, die Beziehung eines andern Stoffes (γ) auf diesen Vergleichsstoff durch *relative Deviationsfunktionen* (vergl. d) aus dem Gesichtspunkte betrachten, dass dieselben von Störungen in der mechanischen Ähnlichkeit bestimmt werden.

Solange jene Störungen klein sind, wird man bei der Vergleichung von irgend einem normalen Stoff mit dem Vergleichsstoff (β) zu jedem Zustand des letzteren noch einen in erster Annäherung ähnlichen Zustand des ersteren, sowie auch des als α -Typus angenommenen, aufgefunden denken können. Für verschiedene Zustände werden dem untersuchten Stoff aber in Vergleich mit den für den Stoff (β) in allen Zuständen unveränderlich gesetzten L und Z verschiedene Werte von $L_{(\gamma;\beta)}$ und $Z_{(\gamma;\beta)}$ beizulegen sein. Dem Fundamentalzustand $t = 1$, $v = 10$ des Vergleichsstoffes entsprechen besondere Werte, $L_f(\gamma;\beta)$, $Z_f(\gamma;\beta)$, für den untersuchten Stoff, Fundamentalwerte, aus welchen $T_{\text{krit}(\gamma;\beta)}$, $p_{\text{krit}(\gamma;\beta)}$ [mit welchen $v_{\text{krit}(\gamma;\beta)}$ nach Gl. (33) durch $\frac{RT_{\text{krit}(\gamma;\beta)}}{p_{\text{krit}(\gamma;\beta)} v_{\text{krit}(\gamma;\beta)}} = K_4$ (für die zu vergleichenden Stoffe alsdann gleich zu setzen) verbunden ist], so wie auch Fundamentalwerte für andere Grössen [z. B. für die sonst unbestimmt (vergl. Nr. 19) bleibenden *van der Waals'schen* Grössen a_w , b_w die Fundamentalwerte $a_{wf}(\gamma;\beta)$, $b_{wf}(\gamma;\beta)$] zu berechnen sind. $L_{vt}(\gamma;\beta)$ und $Z_{vt}(\gamma;\beta)$ für irgend einen andern Zustand bestimmen dann $\Delta L_{vt}(\gamma;\beta) = \frac{L_{vt}(\gamma;\beta)}{L_f(\gamma;\beta)}$, $\Delta Z_{vt}(\gamma;\beta) = \frac{Z_{vt}(\gamma;\beta)}{Z_f(\gamma;\beta)}$, aus welchen wieder die relativen Deviationsfunktionen $\Delta p_{vt}(\gamma;\beta)$, $\Delta v_{vt}(\gamma;\beta)$, $\Delta T_{vt}(\gamma;\beta)$ leicht zu berechnen sind.

So einfach dies nun formell erscheint, so ist es vor der Hand doch nicht möglich, diese Bestimmung auf Grund der Beobachtungen für jeden Zustand des untersuchten Stoffes auszuführen.

d) Am leichtesten scheint noch die Bestimmung der Reduktionsgrössen für die Reduktion auf die am Schluss von b angenommene α -Zustandsfläche in einem Gebiet, für das in Gl. (34) die zwei reduzierten Virialkoeffizienten \mathfrak{B} und \mathfrak{C} maassgebend sind, z. B. in dem in b angenommenen Fundamentalzustand³⁹²). Als Kriterium, dass bei $t = 1$ und $v = 10$ die Deckung der Isothermennetze möglichst gut ist, kann man von der Übereinstimmung von Neigung und Krümmung der Isotherme mit Neigung

und Krümmung der typischen für $t = 1$, $v = 10$, oder von der Übereinstimmung von Neigung und Divergenz mit der Temperatur der Isothermen mit Neigung und Divergenz mit der Temperatur der typischen bei $t = 1$, $v = 10$ ausgehen. Es seien im ersten Fall $\log B$ als Funktion von $\log T$, und $\log C$ als Funktion von $\log T$ in rechtwinkligen Koordinaten gezeichnet³⁹⁶). Die $\log B$, $\log T$ -Kurve wird den Koordinatenachsen parallel auf die $\log \mathfrak{B}$, $\log t$ -Kurve geschoben. Hierdurch ist die Verschiebung der $\log C$, $\log T$ -Kurve auf die $\log \mathfrak{C}$, $\log t$ -Kurve bestimmt [Gl. (36)]. Es seien nun diese beiden zusammenhängenden Verschiebungen³⁹⁷) so gewählt, dass die Schnittpunkte der $\log B$, $\log T$ -Kurve und der $\log C$, $\log T$ -Kurve zugleich auf $t = 1$ fallen. Im zweiten Fall sei die $\log B$, $\log T$ -Kurve so zu verschieben, dass sie im Punkt $t = 1$ die $\log \mathfrak{B}$, $\log t$ -Kurve berührt. Diese Konstruktionen entsprechen den genannten Kriterien, falls man $\frac{\partial \Delta v \nu t}{\partial v}$ und $\frac{\partial \Delta v \nu t}{\partial t}$ und ebenso $\frac{\partial \Delta T \nu t}{\partial v}$ und $\frac{\partial \Delta T \nu t}{\partial t}$ im Fundamentalzustand $= 0$ setzen darf, was wegen der Annahme, dass D vernachlässigt werden kann, wenn auch die Ableitungen nach T nicht störend einwirken, erlaubt ist, wozu für die zweite Methode noch hinzuzufügen ist, dass man für diese auch die nicht korrespondierenden Änderungen von C vernachlässigen könne (vergl. Fussn. 392). Gelangt man auf beide Weisen zu genügend übereinstimmenden Werten L und Z , so spricht dies für die Annahme, dass man in erster Annäherung ähnliche Zustände aufgefunden hat.

Dieselben Methoden sind unter denselben Voraussetzungen, für genügend grosse³⁹⁸) v , geeignet, die relativen Deviationsfunktionen, z. B. $\Delta T \nu t$ (He: H₂), $\Delta p \nu t$ (He: H₂), vergl. c, auch für andere Temperaturen als $t = 1$, oder, wenn die fundamentalen Ähnlichkeitskoeffizienten (vergl. b), weil Isothermen bei $t = 1$ nicht vorliegen, nicht bekannt sind, dagegen wohl T_k und p_k des einen Stoffes (im gewählten Beispiel H₂), die Ähnlichkeitskoeffizienten für das den reduzierten Beobachtungsgebieten der beiden zu vergleichenden Stoffe gemeinsame Gebiet, als Funktionen

396) Für negative Werte von B oder C vergl. Fussn. 399.

397) Wird $\log C$ im halben Maassstab nach demselben in die $\log B$, $\log T$ -Figur eingezeichnet (vergl. Fig. 15), so führt, Gl. (36) entsprechend, *dieselbe* Verschiebung nach den beiden Koordinatenachsen für die $\log C$, $\log T$ - und die $\log B$, $\log T$ -Figur zum Ziel.

398) Die zweite Methode verlangt (und ist auch geeignet für) grössere v als die erste. Eine dritte Methode operiert mit der Berührung der $\log C$, $\log T$ -Kurve mit der $\log \mathfrak{C}$, $\log t$ -Kurve.

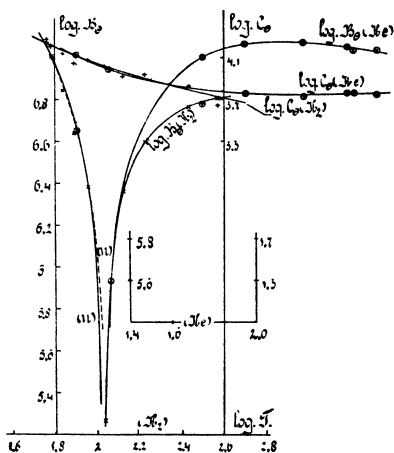


Fig. 15.

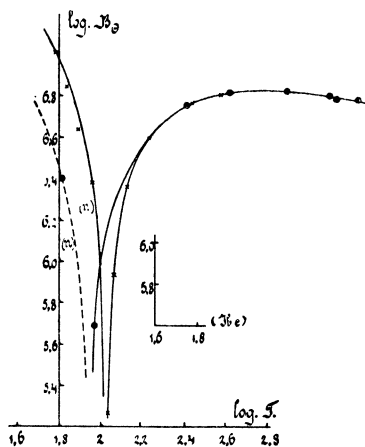


Fig. 16.

von t zu bestimmen. Ein Beispiel hierfür geben Fig. 15 und 16 ³⁹⁹⁾.

Ein Beispiel der Anwendung dieser Methode für binäre Gemische

399) Es sind daselbst die von Kamerlingh Onnes und von demselben mit Braak aus ihren Isothermenbestimmungen ³⁵⁴⁾ berechneten individuellen Virialkoeffizienten ³⁶⁷⁾ des He und des H₂ (in den Fig. durch \oplus bzw. \times angegeben) benutzt,

um die Ähnlichkeitskoeffizienten $\frac{T_{kr}(\text{He:H}_2)}{T_{\text{KH}_2}}$, u.s.w. zu bestimmen. Die (n)-Zweige stellen für negative B_\ominus die log der absoluten Werte dar; für He lag für die Konstruktion dieser Zweige ausser der dem Boyle-Punkt entsprechenden Asymptote nur je ein Beobachtungspunkt vor; um die dadurch verursachte Unsicherheit anzudeuten sind diese Zweige für He gestrichelt gezeichnet. In Fig. 15 ist die Durchschneidung der $\log B_{\ominus\text{H}_2}$, $\log T$ -Kurve mit der $\log B_{\oplus\text{He}}$, $\log T$ -Kurve, sowie bei gleichem t der $\log C_{\ominus\text{H}_2}$, $\log T$ -Kurve mit der $\log C_{\oplus\text{He}}$, $\log T$ -Kurve für $t_{\text{He}} = -258,83$ erhalten, in Fig. 16 die Berührung der $\log B_{\ominus\text{H}_2}$, $\log T$ -Kurve mit der $\log B_{\oplus\text{He}}$, $\log T$ -Kurve für $t_{\text{He}} = -216,56$. Folgende Tabelle gibt die nach den angeführten Methoden erhaltenen Ähnlichkeitskoeffizienten für die in der ersten Kolonne enthaltenen Temperaturen des Heliums und (Fussn. 392 entsprechend) ν etwa = 10:

t_{He}	$\frac{T_{kr}(\text{He:H}_2)}{T_{\text{KH}_2}}$	$\frac{p_{kr}(\text{He:H}_2)}{p_{\text{KH}_2}}$	$T_{kr}(\text{He:H}_2)$	$p_{kr}(\text{He:H}_2)$
log B, d log B/d log T-Methode (Fig. 16)				
— 182,75 °C	0,251	0,298	8,1 K	4,2 Atm
— 216,56	0,220	0,267	7,1	3,8
— 252,72	0,179	0,283	5,8	4,0
— 258,83	0,183	0,459	5,9	6,5
log B, log C-Methode (Fig. 15)				
— 252,72	0,176	0,384	5,7	5,5
— 258,83	0,178	0,380	5,7	5,4

Letztere Kolonnen geben die daraus berechneten kritischen Reduktionsgrössen

gibt *Keesom* ³²⁴), der durch direktes Übereinanderschieben der $\log \frac{pv_{\ominus}}{T}$, $\log v$ - und der $\log \frac{pv_{\ominus}}{T}$, $\log p$ -Isothermen der von ihm untersuchten CO_2 - O_2 -Gemische (vergl. Nr. 33b) in solcher Weise, dass die Deckung der Isothermennetze bei etwa $v = 10$ möglichst gut war, die *Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen bei ungeänderter Zusammensetzung* p_{krfz} , v_{krfz} , T_{krfz} , bestimmte.

e) Stellt man sich die weitere Frage, wie aus den Beobachtungen ohne weitere Hypothesen als die behufs Aufstellung von L_f und Z_f gemachten auch ohne Beschränkung auf das in d betrachtete Gebiet L_{vt} , Z_{vt} , also die Deviationsfunktionen abzuleiten wären, so ergibt sich, dass dazu die Zustandsgleichung allein nicht ausreicht. Sogar nicht, wenn wir uns bei der Definition der nicht assoziierten Stoffe als solche mit unveränderlichem M auf zwei Funktionen L_{vt} und Z_{vt} beschränken (obgleich nach unseren Betrachtungen über Konglomeratenbildung, Nr. 30d, 34d, vergl. Nr. 49, wegen des verschiedenen Grades der Scheinassoziation und der verschiedenen Konglomeratenkomplexität in derselben auch bei den normalen Stoffen eine dritte Funktion M_{vt} wohl notwendig eingeführt werden müsste). Auch bei dieser Vereinfachung hat man doch schon eine zweite von p verschiedene und nicht auf p, v, T zurückführbare Grösse, welche dem Prinzip der Ähnlichkeit unterliegt und die als Funktion von v und t gegeben ist, heranzuziehen.

Wir finden diese (vergl. aber Nr. 37b) in dem schon Nr. 29b erwähnten Koeffizienten der inneren Reibung. Wenn wir annehmen, dass $\eta =$

von He in Bezug auf H_2 , wenn für H_2 T_k und $p_k = 32,3$ bzw. $14,2$ (vergl. Nr. 20c) angenommen werden. Es ergibt sich also eine beträchtliche Änderung von $T_{kr(\text{He}:\text{H}_2)}$ bei den höheren t , sodass für diese die relativen Deviationsfunktionen $\Delta_{T(\text{He}:\text{H}_2)}$ beträchtlich von 1 verschieden ausfallen werden. Eine entsprechende graphische Behandlung von H_2 in Bezug auf N_2 und O_2 [nach *Amagat* ³⁵⁴] gibt für die mit dem Beobachtungsgebiet dieser Stoffe korrespondierenden Wasserstofftemperaturen (etwa $t = 1,7$ bis $3,7$) in Übereinstimmung mit dem nach Nr. 33a erhaltenen Resultat von *Kamerlingh Onnes* und *Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b (1907), p. 39, $T_{kr(\text{H}_2:\text{N}_2,\text{O}_2)} = 43$, wenn $T_{k\text{N}_2}$ und $T_{k\text{O}_2} = 127$ bzw. $154,2$ (*Olszewski*) gesetzt werden. Vergleicht man diesen Wert mit $T_{k\text{H}_2} = 32,3$ (*Olszewski*, Fussn. 203), so ergibt sich der Schluss, dass He in Bezug auf H_2 in demselben Sinn von der Korrespondenz abweicht als H_2 in Bezug auf N_2 und O_2 . Für ein weiteres Vordringen in der Kenntnis der relativen Deviationsfunktionen dieser Stoffe sind mehr experimentelle Daten erforderlich.

Wie Fig. 16 und auch eine einfache Überlegung lehrt, ist die $\log B, d \log B/d \log T$ -Methode in der Nähe des *Boyle*-Punktes (Nr. 76b) zur Bestimmung von p_{kr} ungeeignet.

$f(v, t)$, also die thermokinetischen Zustandsgleichungen²⁷⁸⁾, ebenso wie die thermischen Zustandsgleichungen für die untersuchten Stoffe gegeben sind (leider fehlen dieselben noch fast ganz), und weiter voraussetzen dürften, dass die Mittelwerte L , Z , um die es sich bei den Erscheinungen der inneren Reibung handelt, in erster Annäherung dieselben Änderungen mit v und t erleiden, wie diejenigen, welche für die Zustandsgleichung in Betracht kommen (vergl. aber Fussn. 373), so liessen sich aus den Gleichungen $p = f_p(v, t)$ und $\eta = f_\eta(v, t)$ die Funktionen L_{vt} und Z_{vt} bestimmen⁴⁰⁰⁾.

f) Wenn das vorhergehende zeigt, dass es prinzipiell nicht unmöglich erscheint⁴⁰¹⁾, durch Kombination von Beobachtungsergebnissen L_{vt} und Z_{vt} ⁴⁰²⁾ jedes für sich zu bestimmen, so zeigt es doch zu gleicher Zeit, dass dies nur möglich werden wird in Folge eines bis jetzt nicht ausgeführten Studiums der nach v, t geordneten Abweichungen von molekularphysikalischen Eigenschaften verschiedener Stoffe, die ausserhalb der thermischen Zustandsgleichung liegen⁴⁰³⁾.

g) Besonders erwünscht ist es für das Verständnis der beobachteten Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die hier berührten Fragen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen theoretisch in Angriff zu nehmen. Man wird sich zunächst die Frage stellen

400) Eine andere Gruppe von Erscheinungen, die nach Nr. 29 der Ähnlichkeit genügen, bietet die Kapillarität, dieselbe kann aber nur für ein sehr beschränktes Gebiet von v - und t -Werten zusammen mit der thermischen Zustandsgleichung Aufschluss über L_{vt} und Z_{vt} geben (vergl. Fussn. 374). Theoretisch kann dies sogar wohl erst geschehen, wenn auch berücksichtigt wird, dass es bei derselben Temperatur (wenn auch bei geringer Dampfdichte nur äusserst wenig) verschiedene Oberflächenspannungen gibt, je nachdem die Flüssigkeit bei verschiedener Krümmung der Oberfläche mit Dampf von verschiedener Dichte in Berührung ist. Auf andere Erscheinungen als Reibung und Kapillarität einzugehen, würde uns hier zu weit von unserem Gegenstand entfernen.

401) Vergl. *Mathias* [g] p. 64.

402) Wenn man berücksichtigt, dass bei den assoziierten Stoffen für den gesättigten Flüssigkeitszustand (Nr. 16b) L , M , Z besonders von t abhängen werden, scheint es nicht unmöglich, aus p , η , und ψ_σ (Nr. 37b) M_{vt} und also den Assoziationsgrad (Nr. 37b) an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie formell wenigstens abzuleiten.

403) *Batschinski*³⁹⁸⁾ zeigt, wie man für orthomere³⁴¹⁾ Stoffe entlang der Grenzkurve aus der p, v, T -Fläche allein (vergl. Fussn. 402) die kritischen Reduktionsgrössen mitsammt M_{vt} , und daraus den Assoziationsgrad bestimmen kann. Die der Anwendung an Essigsäure zu Grunde liegende Voraussetzung, dass diese orthomer ist, wird von ihm aber nicht geprüft (vergl. Nr. 35c).

können, wie die verschiedenen Unterschiede in den Eigenschaften des Moleküls in Änderungen der Zustandsgleichung zum Ausdruck kommen werden. Mit dem Studium der Zustandsgleichung des Moleküls hat *van der Waals* (siehe Nr. 43) den ersten Schritt in dieser Richtung gemacht.

Wenn nur geringe Unterschiede der Moleküle, also nur geringe Änderungen in den Mittelwerten L und Z betrachtet werden und die Deviationsfunktionen sich nicht weit von 1 entfernen, so bekommen diese Änderungen der Zustandsgleichung den Charakter von Korrekturen und die Bestimmung der Zustandsgleichung aus der bekannten eines typischen Stoffes (mit Molekülen von den einfachsten Eigenschaften), die eines *Korrektionsproblems*. Es wäre nicht unmöglich, dass letzteres sich für verschiedene Arten der Änderungen lösen liesse, während doch die Lösung des Hauptproblems (z. B. die Bestimmung der Zustandsgleichung eines einatomigen Stoffes) nur den experimentellen Bestimmungen entnommen werden könnte.

d) Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse bei Versuchen zur Darstellung der in der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung eingeführten Grössen als Funktionen des Zustandes ⁴⁰⁴).

39. Extreme Zustandsgebiete. *a)* Alle aus theoretischen Betrachtungen bis jetzt (vergl. Fussn. 517) abgeleiteten Zustandsgleichungen stimmen hierin überein, dass dieselben bei kleinen Dichten auf die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase führen. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, dass die Moleküle auch bei äusserst geringen Dichten keine Zersetzung erleiden. Diese Voraussetzung kann nach den *Boltzmann'schen* Entwicklungen ⁴⁰⁵), die sich zwar nur auf mehratomige Moleküle beziehen, aber bei den in Nr. 32 behandelten Ansichten über die Konstitution des Atoms sich auch auf einatomige übertragen lassen, nicht streng erfüllt sein, und entspricht bei unendlich kleinen Dichten wohl bei keinem Stoff dem wirklichen Sachverhalt ⁴⁰⁶), scheint aber nach den neueren Ver-

⁴⁰⁴) Für verschiedene Stoffe sind, wie wir sehen werden, verschiedene Funktionen einzuführen, denen wieder Abweichungen von dem Korrespondenzgesetz entsprechen. In Abschn. VI kommen verschiedene Abweichungen, die für die Abänderung der jetzt behandelten Grössen hier noch nicht herangezogen sind, speziell auch diejenigen von Stoffen mit tiefen kritischen Temperaturen, in Betracht (Nr. 84b, 85b, 87b, Fussn. 1121).

⁴⁰⁵) *Boltzmann* [b] Abschn. VI, in Übereinstimmung mit den Sätzen der Thermochemie.

⁴⁰⁶) Es sei denn, dass man darauf zu achten hat, dass im Innern des Moleküls, bzw. des Atoms die Gleichungen der Mechanik nicht mehr gelten, z. B. dass bei

suchen von *Rayleigh* ⁴⁰⁷), *Thiesen* ⁴⁰⁸), *Hering* ⁴⁰⁹), *Scheel* und *Heuse* ⁴¹⁰), und wie auch die von *Knudsen* ⁴¹¹) schliessen lassen, jedenfalls für viele Stoffe (entsprechend der hohen Dissoziationstemperatur, vergl. Fussn. 629) mit der jetzt bei den Beobachtungen erreichbaren Genauigkeit innerhalb dieses Gebietes gültig zu sein bis zu Drucken von 0,01 mm oder bis zu Dichten, wofür etwa $v = 10^7$.

Die zu dem entgegengesetzten Schluss führenden Versuche von *Bohr* ⁴¹²), *Baly* und *Ramsay* ⁴¹³), *Battelli* ⁴¹⁴) sind von den obengenannten genügend widerlegt und deren abweichende Ergebnisse auf Adsorption durch nicht ganz trockene Gefässwände zurückgeführt ⁴¹⁵).

Die Frage, ob die Zustandsgleichung bei den obengenannten kleinen Dichten auch bei äusserst tiefen Temperaturen noch mit der Gleichung der idealen Gase zusammenfällt, ist noch nicht durch Versuche entschieden (vergl. Nr. 82a und 36, und Fussn. 517).

Das Zustandsgebiet, in welchem die Gleichung

$$pv_M = R_M T \quad (43)$$

(vergl. Nr. 18) gilt, werden wir *den Avogadro'schen* ⁴¹⁶) Zustand nennen ⁴¹⁷).

tiefen Temperaturen die Schwingungen, deren kinetische Energie die Zersetzung hervorbringt, gänzlich aussterben (vergl. Nr. 74c).

407) *Rayleigh*. London Phil. Trans. A 196 (1901), p. 205.

408) *M. Thiesen*. Ann. d. Phys (4) 6 (1901), p. 280 (besonders auch wichtig für die Kritik der zum entgegengesetzten Schluss führenden Versuche).

409) *E. Hering*. Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 319.

410) *K. Scheel* und *W. Heuse*. Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 785.

411) *M. Knudsen*. Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 75, 999. Derselbe fand sogar bis 10–4 mm herunter mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten eine Bestätigung.

412) *C. Bohr*. Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 459.

413) *Baly* und *Ramsay*. Phil. Mag. (5) 38 (1894), p. 301.

414) *A. Battelli*. N. Cim. (5) 1 (1901), p. 5, 81. Ann. chim. phys. (7) 25 (1902), p. 308. Physik. ZS. 2 (1901), p. 409; 3 (1901), p. 17.

415) Über behauptete Abweichungen in demselben Sinne, welche sich bei der Bestimmung des Spannungskoeffizienten und des Molekulargewichts gezeigt hätten, vergl. Nr. 81b und Nr. 80b.

416) Der Satz, dass die Gase bei gleichem p und T im gleichen Volumen dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, ist zuerst von *Avogadro* [J. d. phys. par *Delametherie* 73 (1811), p. 58, *Ostwald's* Klassiker Nr. 8] aufgestellt. Erst später und in einer für diesen Gegenstand weniger wichtigen Arbeit wurde dieser Satz auch aufgestellt von *Ampère* (Ann. d. chim. 1814, p. 43, *Ostwald's* Kl. Nr. 8).

417) Zu unterscheiden einerseits vom idealen Gaszustand, in welchem auch $\gamma v =$ unabhängig von T gilt, andererseits vom unendlich verdünnten Gaszustand wirklicher Gase, in dem die Moleküle, es sei denn, dass der Fussn. 406 erörterte Umstand eintritt, zersetzt sein werden. Es sollen auch im *Avogadro'schen* Zustand die Zusammenstösse noch häufig genug vorkommen, um das Momentoidengleichgewicht (Nr. 57a) zu bewirken. Falls die molekulare freie Weglänge gross ist gegen eine

b) Wenn man (vergl. Nr. 18a) annimmt, dass die Moleküle vollkommen harte, d. h. auch unter dem grössten Druck nur unendlich wenig deformierbare, elastische Kugeln sind, wird man theoretisch auf ein *Limitvolumen* ($v_{\text{lim}} = b_{\text{w lim}}$, vergl. Nr. 43) geführt, das kleinste Volumen, zu welchem ein Stoff bei $p = \infty$ oder bei $T = 0$ zusammenfallen würde. Um die Beziehung desselben zu b_{WA} (vergl. Nr. 30b) anzugeben, wäre dementsprechend das Verhältnis k_s [Gl. (29)], das für $p = 0$ gleich 1 ist, für $p = \infty$ gleich $3\sqrt{2}/4\pi = 0,338$ zu setzen⁴¹⁸). Zu der Vorstellung eines Limitvolumens kommt man auch, wenn man (vergl. Nr. 43) das Molekül in Anbetracht der demselben zuzuschreibenden Kompressibilität als System gegen einander mehr oder weniger beweglicher kugelförmiger Atome mit den Eigenschaften der einfachen harten elastischen Moleküle auffasst, Atome, die wir in Gegensatz zu den in Nr. 32 erwähnten komplizierter gedachten kurz *van der Waals'sche Atome* nennen werden (vergl. Nr. 30g)⁴¹⁹).

Auch aus den Beobachtungen hat man auf ein Limitvolumen schliessen wollen. Die in der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36 verarbeiteten Beobachtungen, welche auch die von *Amagat* [a] über den Flüssigkeitszustand von Äther unter hohen Drucken umfassen, würden sich zwar vielleicht mit $v_{\text{lim}} = 0$ vereinen lassen. Wenn man aber die Beobachtungen von *Amagat* [a] an verschiedenen Flüssigkeiten bei den höchsten Drucken (1000—3000 Atm und reduzierte Temperatur etwa $< 0,8$) für sich behandelt, kann man deutlich

oder mehrere Dimensionen des Gefässes, wie bei den Experimenten von *Knudsen*, Fussn. 411, Ann. d. Phys. (4) 32 (1910), p. 809, wird das Momentoidengleichgewicht durch die Wände oder eine an den Wänden adhärende Gasschicht bewirkt.

418) Vergl. aber *J. D. van der Waals* [a] p. 181. Bei der grössten Flüssigkeitsdichte nach der *Mathias'schen* Regel (Fussn. 1003) ist der Abstand der Zentren zweier benachbarter Moleküle im Mittel $1,25 \times$ dem Diameter dieser als Kugeln gedacht [wie aus $v_{\text{liq}} = 1/3 v_k$, $v_k = 2,17 b_{\text{WA}}$ (Fussn. 459), $v_{\text{lim}} = 0,338 b_{\text{WA}}$ hervorgeht].

419) Elastische Atome, welche geeignet aufgebaut sein sollen, um die Spektre zu erklären, sind eingeführt von *F. Lindemann*, München Sitz.-Ber. 31 (1901), p. 441; 33 (1903), p. 27 [vergl. *Nature* 73 (1906), p. 392]. Vergl. *W. Ritz*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 264. Derselbe setzt später⁸⁰⁹) molekularmagnetische Kräfte an die Stelle der elastischen, wobei er durch eine spezielle Annahme über die Wirkung sowohl des molekularmagnetischen als eines äusseren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Atome zu gleicher Zeit verschiedene experimentelle Ergebnisse den *Zeeman-Effekt* betreffend zu deuten versucht, vergl. *A. Cotton*, Rev. gén. des sc. 22 (1911), p. 597, vergl. aber *W. Voigt*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 873. Vergl. weiter Fussn. 309.

Für die *Richards'sche* Auffassung von kompressibelen Atomen siehe Fussn. 855.

auf ein v_{lim} kommen. *Guldberg*⁴²⁰⁾ findet aus den eben angeführten Isothermen durch Extrapolation, entweder bei konstantem Druck bis zu $T = 0$, allerdings mit Vernachlässigung der Änderung der Ausdehnung bei tiefen Temperaturen, oder bei konstanter Temperatur bis zu $p = \infty$ die *Limitdichte* $\rho_{lim} = 3,75 \rho_k$ ⁴²¹⁾; *D. Berthelot*⁴²²⁾ extrapoliert nach dem Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 85) und findet $3,8 \rho_k$, *van 't Hoff*⁴²³⁾ $4 \rho_k$ (vergl. Fussn. 1003).

Vielleicht wird noch deutlicher ein v_{lim} herauskommen, wenn man Beobachtungen in der Nähe des glasigen Zustandes heranzieht, denn am meisten empfiehlt sich die Annahme des Limitvolumens durch wahrscheinliche Eigenschaften des festen Zustandes bei $T = 0$ (vergl. Nr. 74e).

c) Bei den in *b* angeführten Extrapolationen ist nicht zu vergessen, dass das experimentell durchforschte Gebiet nur ein kleiner Bruchteil der nach $p = \infty$ und $T = 0$ hin denkbaren Zustände umfasst⁴²⁴⁾. Wenn diese Extrapolationen also auch mit Recht zum Ausdruck bringen sollten, dass für das gesamte sich auf den fluiden Zustand beziehende Beobachtungsgebiet die Auffassung des Moleküls als aus *van der Waals'schen* Atomen gebaut sich mit der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 30g und Nr. 43) am besten verträgt und die Moleküle sowie die Flüssigkeit bei niedrigerem t und grösserem p zunächst einem Limitvolumen zustreben sollten, so können dieselben doch nicht lehren, ob dieses Limitvolumen bei Zuständen, die sich $p = \infty$ und $t = 0$ nähern, beibehalten bleibt. Um über die fundamentale Frage, ob das *van der Waals'sche* Bild der Atome, auch wenn man nur auf die Zustands-

420) *C. M. Guldberg*. ZS. anorg. Chem. 18 (1898), p. 87. *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1914, p. 527, benutzt zur Konstruktion seiner für Drucke oberhalb 1000 Atm als hyperbolisches Paraboloid angesetzten Volumenfläche (vergl. Fussn. 226) dieselben Daten und setzt ebenfalls die durch Extrapolation erhaltenen Werte $v_{T=0}$ und $v_{p=\infty}$ einander gleich.

421) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910 weist auf die approximative Gleichheit von ρ_{lim}/ρ_k und K_{4d} (Nr. 41a). Vergl. auch Fussn. 418.

422) *D. Berthelot*. Paris C. R. 130 (1900), p. 743.

423) *J. H. van 't Hoff*. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, III, Braunschweig 1900, p. 20.

424) Durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c und d) ist das Gebiet, in welchem Versuche bei hohem p und niedrigem t (z. B. Wiederholung von Versuchen wie die von *Amagat* über CO_2 und $C_4H_{10}O$ mit anderen Stoffen bei niedrigerem t und Fortsetzung bis zu viel höheren p) ausgeführt werden können, bedeutend erweitert (vergl. Fussn. 223).

Wegen eines Beispiels von über das Beobachtungsgebiet hinaus mit Berücksichtigung des festen Zustandes extrapolierten Isothermen vgl. Nr. 78a und Fussn. 813.

gleichung achtet ⁴²⁵), noch bei weiterer Analyse geeignet ist, zu entscheiden, sind weitere Versuche bei sehr hohen Drucken äusserst wichtig. Wir erachten es als wahrscheinlich, dass das Bild ungefähr richtig bleibt bis zu der Grenze, auf welche der auf ein Gas ausgeübte Druck steigen kann, bevor das mutmassliche Zusammenfliessen des druckausübenden Stoffes mit dem Gas zu einer einzigen Phase (vergl. Abschn. IVb und Nr. 75) stattfindet. In wie weit über dieser Grenze das Bild noch richtig bleibt, lässt sich kaum schätzen, und ob bei Drucken, wie dieselben von der allgemeinen Gravitation innerhalb kosmisch ausgedehnter Massen hervorgerufen werden können, die Atome die *van der Waals'schen* Raumerfüllungen beibehalten ⁴²⁶) oder ob dieselben, wie bei den aus elektrischen Quanten aufgebauten (Nr. 32) ⁴²⁷) denkbar wäre, einander durchdringen oder zu einem kleinen, vielleicht der gewöhnlichen Raumerfüllung gegenüber sogar sehr kleinen ⁴²⁸) Volumen zusammenfallen, bleibt unentschieden.

Innerhalb der Grenze unserer Experimente ist aber zunächst die Annahme eines Limitvolumens von der Art des Limitvolumens des festen Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen auch für alle Temperaturen recht geeignet.

40. Darstellung von b_w als Volumfunktion durch Berechnungen über die Stossfunktion harter Kugeln. 1^o Modifikation von b_w . a) Mit der Besprechung derjenigen Klasse von Untersuchungen, welche in enger Anknüpfung an kinetische Vorstellungen bei Festhaltung an den *van der Waals'schen* Grundanschauungen ⁴²⁹) eine genauere Darstellung der Stossfunktion oder der Quasiverkleinerung der kugelför-

425) Für Durchquerung durch Elektronen vergl. Nr. 32a. Bei der Durchquerung durch α -Strahl-partikel dringt ein Atom in das durchquerte ein (vergl. Fussn. 310).

426) Die wichtigen Beziehungen dieser Atomvolumina, sowie der aus diesen abgeleiteten Limitvolumina der Moleküle $b_{w\text{lim}}$ (vergl. Nr. 43) zu den optischen (und dielektrischen) Konstanten (vergl. Fussn. 337) fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

427) Besonders wenn man die Raumerfüllung (vergl. Nr. 32a) der stabilen Bewegung von Teilchen zuschreibt, die in Bahnen von grossen Dimensionen in Vergleich zu den ihrigen kreisen (vergl. auch Fussn. 425).

428) Die nähere Erörterung gehört zu der Elektronentheorie (wegen der Frage nach dem Eigenvolumen der Elektronen vergl. Enc. V 14, Art. Lorentz, Nr. 24, vergl. auch Fussn. 315).

429) Im Jahre 1891 ist ausführlich die Form der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung angegriffen von *Tait*, Nature 44, p. 546, 627; 45, p. 199, und verteidigt von *Rayleigh*, Nature 44, p. 498, 597; 45, p. 80 und *Korteweg*, Nature 45, p. 152, 277.

migen Moleküle bezweckt, machten wir Nr. 30 einen Anfang. Der Charakter des dort eingeführten Verhältnisses k_s (vergl. Nr. 30b) kann z. B. ausgedrückt werden, indem man ⁴³⁰⁾ in empirischer Weise $k_s = 1 - \theta_L e^{-\alpha_L \frac{v}{b_{WA}}}$ setzt ⁴³¹⁾, wodurch eine Zustandsgleichung entsteht, die geeignet ist, eine individuelle Isotherme darzustellen ⁴³²⁾. Die Berechnungen der k_s bestimmenden Stossfunktion Φ_s oder der *Stosskoeffizienten* Φ_{s1} , Φ_{s2} , Φ_{s3} in Gl. (25), und der Quasiverkleinerungskoeffizienten b_{w1} , b_{w2} in Gl. (29), sind für die Kugel wirklich ausgeführt ⁴³³⁾. Es ist dabei die Abweichung erster Ordnung (Φ_{s2} bzw. b_{w1}) vom meisten Interesse (vergl. Nr. 52), während Φ_{s1} , der Definition von b_{WA} entsprechend, immer = 1 ist. Zuerst hat *Jäger* ⁴³⁴⁾ die Möglichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle in Rechnung gebracht, derselbe fand $\Phi_{s2} = \frac{5}{8}$. Zu demselben Resultat kam *Boltzmann* ⁴³⁵⁾ bei strenger Anwendung der Virialgleichung auf harte Moleküle (Nr. 30b). *Van der Waals* ⁴³⁶⁾ berechnete den für

430) Diesen Ansatz machte *Kamerlingh Onnes*, siehe *J. J. van Laar* [b].

431) θ_L , α_L und b_{WA} sind hier als Funktionen der reduzierten Temperatur aufzufassen. Bemerkte sei, dass für CO_2 bei 40°C : $\theta_L = 0,9$, $\alpha_L = 1$, für H_2 bei 0°C : $\theta_L = 1,0$, $\alpha_L = 1,5$. Es war auszudrücken, dass ungefähr $b_{w \text{ lim}} = 1/3 b_{WA}$ (vergl. Nr. 39b).

432) Dieselbe wurde von *van Laar* [b] geprüft. Die Prüfung geschah bei CO_2 und H_2 je nur für eine Temperatur. Zu bemerken ist, dass bei den hier erwähnten nicht publizierten Berechnungen von *Kamerlingh Onnes*, um genauen Anschluss an die Beobachtungen zu bekommen, a_w in der *Clausius*'schen Weise (Nr. 48e) abgeändert und auch noch das *Clausius*'sche β_C (Nr. 48e) gleich einer Temperaturfunktion gesetzt wurde. Die Form der Gleichung wird dann so kompliziert und enthält so viele Konstanten, dass die in Nr. 36 aufgestellte derselben bei weitem vorzuziehen ist.

433) b_{WA} ist für harte Kugeln immer (vergl. Nr. 18a) das 4 fache des Volumens, welches die Moleküle ausfüllen. *O. E. Meyer*, *Kinetische Theorie der Gase*, Breslau 1877, p. 229, der $b_{WA} = 4 \sqrt{2}$ Vol. des Molek. ableitete [diese Beziehung wurde auch von *Heilborn*, *Ann. chim. phys.* (6) 27 (1892), p. 352 befürwortet], nahm dies nach der Widerlegung *van der Waals*' *Arch. Néerl.* 12 (1877), p. 200 zurück. Der Meinung von *Guye*, *Arch. d. sc. phys. et natur.* (3) 31 (1894), p. 179, und *Young*, *Trans. Chem. Soc.* 1897, p. 452; *Rep. Brit. Ass.* 1898, p. 833, dass Einführung dieses Wertes in die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , einen den Beobachtungen mehr entsprechenden kritischen Virialquotienten (Nr. 41) ergeben würde, ist nicht beizupflichten.

434) *G. Jäger*. *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 105 (1896), p. 15, 97.

435) *L. Boltzmann*. *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 105 (1896), p. 695 = *Wiss. Abh.* 3, p. 547, und [b] p. 152. Vergl. auch *Enc. V* 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 29. Die weiter im Text erwähnte Abhängigkeit von T bei der Annahme zentraler abstoßender Kräfte $f(r)$ insbesondere in der zuerst zitierten Arbeit p. 698 und [b] p. 157. Letzteres Problem gehört eigentlich zur statistischen Mechanik, vergl. Nr. 46a.

436) *J. D. van der Waals* [e] Okt. 1896, p. 150; [a] p. 65.

ein hartes kugelförmiges Molekül bei seiner Bewegung zwischen eben solchen Molekülen verfügbaren Raum in zweiter Annäherung auf $v - 2 \left(b_{wA} - \frac{17}{32} \frac{b_{wA}^2}{v} \right)$. Boltzmann ⁴³⁷⁾ leitete hieraus das Jäger'sche Resultat ab. Auch van der Waals Jr. ⁴³⁸⁾ kam hierzu auf anderem Wege ⁴³⁹⁾.

Bei der Annahme zentraler abstossender Kräfte $f(r) = Kr^{-5}$ statt harter Kugeln wurde b_{wA} von Boltzmann abhängig von der Temperatur (vergl. Nr. 42) gefunden ⁴³⁵⁾.

b) Den ersten Ansatz, welcher zur Berechnung des zweiten Koeffizienten Φ_{s3} oder b_{w2} für harte Kugeln bei Beschränkung der Attraktionskräfte auf einen Kohäsionsdruck führte, hat van der Waals ⁴⁴⁰⁾ gegeben. Van Laar ⁴⁴¹⁾ berechnete dazu das Volumen, welches gleichzeitig den Abstandssphären (Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 16) von drei Molekülen angehört, auf $2 \beta_L \frac{b_{wA}^3}{v^2}$, mit $\beta_L = 0,0958$. Boltzmann ⁴³⁷⁾ fand weiter :

$$\Phi_{s2} = \frac{5}{8} \Phi_{s3} = \frac{1283}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,2868, \quad (44)$$

$$b_{w1} = -\frac{3}{8}, \quad b_{w2} = -\frac{957}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,0369.$$

Der Wert von Φ_{s3} wurde von Happel ⁴⁴²⁾ nach anderer Methode geprüft.

Eine halb empirische Vorstellung, die sich in den ersten Gliedern der Entwicklung dem theoretischen Wert anschliesst, wurde in verschiedener Weise gegeben.

So gab van der Waals [a] p. 180 als Stossfunktion :

$$\Phi_s = \frac{1 + k_w \frac{b_{wA}}{v}}{1 - (1 - k_w) \frac{b_{wA}}{v}}, \quad (45)$$

437) L. Boltzmann. Amsterdam Akad. Versl. März 1899, p. 477 = Wiss. Abh. 3, p. 658. Vergl. auch J. D. van der Waals [e] Apr. 1899, p. 537.

438) J. D. van der Waals Jr. Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1903, p. 640.

439) Für binäre Gemische vergl. Fussn. 244.

440) J. D. van der Waals [e] Okt. 1898, p. 160.

441) J. J. van Laar. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1899, p. 350; in extenso [a]. J. Nabl, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 851, hat eine unabhängige Nachprüfung dieser schwierigen Rechnung angefangen.

442) H. Happel. Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906 = Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 342.

welche Formel $\phi_{s1} = 1$ und $v_{lim} = (1 - k_w) b_{wA}$ gibt. Brechen wir die Entwicklung von ϕ_s mit ϕ_{s2} ab, so entspricht $\phi_{s2} = \frac{5}{8}$ dem Wert $k_w = \frac{3}{8}$ und wäre mit dieser Annäherung für k_w : $v_{lim} = \frac{5}{8} b_{wA}$, während bei kubischer Anordnung $v_{lim} = 0,477 b_{wA}$, bei dichtstmöglicher Annäherung mit Aufhebung der Bewegung (Nr. 39b) $v_{lim} = 0,338 b_{wA}$.

Geht man von Kugelmolekülen auf solche verschiedener Form über, so darf angenommen werden, dass k_w verschieden ausfallen wird, sodass sich durch Differenzen der Molekülformen Abweichungen von der Korrespondenz (vergl. Nr. 38) schon auf Grund der Quasiverkleinerung bei Annahme eines Kohäsionsdruckes erklären lassen.

Um dem Werte von b_{w1} aus Gl. (44) zu genügen und den Wert $v_{lim} = \frac{1}{3} b_{wA}$ (nahezu gleich dem oben erörterten $0,338 b_{wA}$) zu bekommen, setzt *Boltzmann* [b] p. 153

$$\phi_s = \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{b_{wA}}{v} + \frac{7}{24} \frac{b_{wA}^2}{v^2}}{1 - \frac{1}{3} \frac{b_{wA}}{v}}; \quad (46)$$

weiter, indem nicht an dem Wert von b_{w1} festgehalten wird, einfacher zusammen mit *Mache* ⁴⁴³) die vorher schon erwähnte Form von *van der Waals* Gl. (45) mit $k_w = \frac{2}{3}$. *Kohnstamm* ⁴⁴⁴) schreibt

$$\phi_s = 1 + \frac{b_{wA}}{v} \cdot \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b_{wA}}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b_{wA}}{v} + \frac{17}{16} \frac{b_{wA}^2}{v^2} + \dots}, \quad (47)$$

indem er die Verminderung der Weglänge durch das Volumen der Moleküle und den Einfluss der gleichzeitigen Begegnung mehrerer Moleküle auf derselben nach *Clausius* ⁴⁴⁵) berechnet. Die Koeffizienten von Zähler und Nenner hält derselbe für mehr konvergent als die Stosskoeffizienten.

⁴⁴³) *Boltzmann* und *Mache*. Ann. Phys. Chem. 68 (1899), p. 350 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 651.

⁴⁴⁴) *Ph. Kohnstamm*. Amsterdam Akad. Versl. April 1904, p. 948. Die Gleichung führt auf ein Limitvolumen [ebenso wie Gl. (45), (46)], J. chim. phys. 3 (1905), p. 706, vergl. Nr. 39c.

⁴⁴⁵) *R. Clausius*. Die kinetische Theorie der Gase. 2te Aufl., Braunschweig 1889–91, p. 60.

c) Das Zutreffen der Gl. (26) in gewissen Fällen kann man in der Weise deuten, dass die Annahmen kraftloser harter Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes in dem Gebiet, wo diese Formel gilt, den Tatsachen im grossen und ganzen entsprechen. Es können aber auch die Folgen der zwei Abweichungen von der Wirklichkeit, welche in diesen Annahmen enthalten sind, einander in dem betrachteten Gebiet nahezu aufheben. Wir wollen einen Fall anführen, in dem das Zutreffen von Gl. (26) wohl in letztgenannter Weise zu erklären sein wird.

*Brinkman*⁴⁴⁶) konnte durch Anwendung der Gl. (26) mit (29) bis zu b_{w3} für Luft bei 15°,7 C, *van Rij*⁴⁴⁷) für O₂ und H₂ bei 0° bis 200° C, ziemlich gute Übereinstimmung mit den *Amagat'schen* Beobachtungen erlangen. Dabei wurde für b_{w1} gute Übereinstimmung mit (44) gefunden, nicht aber für b_{w2} und b_{w3} . Man könnte nun einerseits diese Abweichung der nichtkugelförmigen Gestalt der Moleküle (vergl. b) zuschreiben⁴⁴⁸), und, indem man weiter von der Abweichung von der Kugelform absieht, andererseits die Übereinstimmung von b_{w1} als Beweis für die obige Deutung ansehen wollen. Dieser verliert aber sein Gewicht, wenn man darauf achtet, dass, wie aus Nr. 41 und Nr. 42 hervorgeht, die Quasiverkleinerung, wenn auch in dem betrachteten Gebiet am wichtigsten, doch nicht allein in Betracht kommt⁴⁴⁹)⁴⁵⁰).

41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient⁴⁵¹). a) Mit den in Nr. 40 angegebenen Abänderungen hat man besonders auch gehofft, den sehr auffallenden quantitativen Unterschied des aus der *van der Waals'schen* Haupt-

446) C. H. *Brinkman*. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1904, p. 758.

447) G. *van Rij*. Diss. Amsterdam 1908.

448) Auch für diese Frage ist die experimentelle Untersuchung einatomiger Gase sehr wichtig, vergl. Fussn. 353. Vergl. weiter H. *Kamerlingh Onnes* und C. A. *Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910), 120a und 121b (1911).

449) Vergl. J. D. *van der Waals* [e] Sept. 1905, p. 252.

450) Dasselbe wäre besonders nach Nr. 45a zu bemerken zu dem Ergebnis von *Happel*⁴⁴²), der wenigstens für $t > 0,8$ die Dampfspannungskurve des Argons von *Ramsay* und *Travers*, London Phil. Trans. A 197 (1900), p. 47, mit ϕ_{s2} und ϕ_{s3} nach Gl. (44) in Übereinstimmung fand. Vergl. C. A. *Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115 (1910).

451) Das Verhältnis T_k/p_k , *Dewar* Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 210, wird von *Guye*³⁸⁷) *kritischer Koeffizient* genannt. Über dessen Beziehung zur Molekularrefraktion siehe Fussn. 337; dessen Beziehungen zu den Atomen zuzuschreibenden Parametern fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

zustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für den *kritischen Virialquotienten* (vergl. Nr. 36)

$$K_4 = \frac{R_{wA} T_k}{p_k v_k}$$

folgenden Wertes $\frac{8}{3}$ oder 2,67 mit dem aus den Beobachtungen folgenden, nicht für alle Stoffe gleichen⁴⁵²⁾, aber doch immer höheren Wert, für CO₂ z. B. 3,61⁴⁵³⁾, zu berichtigen⁴⁵⁴⁾. Die durch Rechnung (von Jäger, Boltzmann, Nr. 40) gefundenen Glieder in Φ_s können aber, bei der Annahme, dass auch die weiteren Stosskoeffizienten in der Entwicklung Gl. (25) alle positiv sind, unter Beibehaltung von $\frac{a_w}{v^2}$, wie Dieterici⁴⁵⁵⁾ gezeigt hat, den kritischen Virialquotienten höchstens auf 3 bringen⁴⁵⁶⁾. Van der Waals⁴⁵⁷⁾ zeigte zwar, dass $k_w < 1$ in Gl. (45) auf kleinere Werte von v_k führt als $k_w = 1$ und später⁴⁵⁸⁾, indem er von Gl. (29) ausging, dass der Boltzmann'sche Wert für b_{w1} bei Weglassung der höheren Glieder für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur (vergl. Fussn. 404) die richtige Zahl für K_4 liefert (vergl. Fussn. 559). Ebenso dass damit in roher Annäherung Übereinstimmung erhalten wird für K_1 , K_2 und K_3 ²⁸⁴⁾, wenn der Fundamentzustand²⁸⁴⁾ im Avogadro'schen Zustand genommen wird⁴⁵⁹⁾. Es ergibt sich dann aber ein zu

452) P. Walden, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 385, findet für nicht assoziierte Stoffe $p_k v_{kdM}/T_k = 53,5/\log T_k + 0,004 T_k$ (wegen v_{kd} vergl. Nr. 50b), was der Nr. 34c behandelten Aneinanderreihung der Stoffe nach den kritischen Temperaturen unterzuordnen ist.

453) Nach den Versuchen von Amagat [a]. v_k ist hier mittels des Gesetzes des geradlinigen Diameters (Nr. 85) berechnet (vergl. Nr. 50 und Fussn. 576). W. H. Keesom [a] findet aus seinen Messungen über die experimentelle Zustandsgleichung des CO₂ mit v_k mittels des geradlinigen Diameters: $K_{4d} = 3,65$, wenn aber v_k durch die Beziehung $K_3 = K_6$ bei $T = T_k$ bestimmt wird (vergl. weiter im Text und Nr. 50b): $K_{4s} = 3,45$ ([a] p. 56), die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (37) liefert $K_4 = 3,34$.

454) Vergl. J. J. van Laar [b].

455) C. Dieterici. Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685. H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340.

456) Es ist dies in Übereinstimmung mit D. Berthelot [a] p. 442, der fand, dass Gl. (26) mit (44) die kritische Isotherme für $p < p_k$ nicht besser, für $p > p_k$ sogar schlechter darstellt als die Gleichung mit $\Phi_{s2} = \Phi_{s3} = 0$.

457) J. D. van der Waals [a] p. 181.

458) J. D. van der Waals, Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 305.

459) Dabei ist merkwürdig, dass K_2 und K_3 , in dieser Weise berechnet, annähernd gleich den in Gl. (9) angegebenen Werten bleiben, vergl. J. D. van der Waals [e] Mai 1910, wo dagegen für K_1 der Wert 2,17 abgeleitet wird (vergl. Fussn. 499). Vergl. auch J. D. van der Waals [e] März 1911.

hoher Wert für den *kritischen Spannungsquotienten* ⁴⁶⁰⁾

$$K_5 = \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_k. \quad (48)$$

Planck ⁴⁶¹⁾ zeigte, dass dieser Wert auf thermodynamischen Gründen = dem *kritischen Dampfspannungsquotienten*

$$K_6 = \left(\frac{T}{p} \frac{d p_{\text{koeex}}}{dT} \right)_k \quad (49)$$

sein muss. Letzterer wird ziemlich scharf von den Beobachtungen (vergl. Nr. 83) für verschiedene normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur ⁴⁶²⁾ (vergl. *b*) gegeben zu 6,7, während der oben erwähnte *Boltzmann'sche* Wert für b_{w1} bei Nullsetzung der weiteren Quasiverkleinerungskoeffizienten auf 8 führt ⁴⁵⁸⁾. Die Berücksichtigung des *Boltzmann'schen* Wertes für b_{w2} hebt die Schwierigkeit nicht ⁴⁵⁸⁾. Andererseits gibt die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für K_5 und K_6 den viel zu niedrigen Wert 4.

Aus dem Studium des Wertes, welchen man $\left(\frac{\partial^2 b_w}{\partial v^2} \right)_k$ zuzuschreiben hat, wenn man mit unveränderlichen a_w und R_w die experimentellen Werte von K_6 und K_4 erhalten will, vergl. Fussn. 499, zog *van der Waals* neuerdings ⁴⁶³⁾ den Schluss dass bei T_k von dem

⁴⁶⁰⁾ Nach *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 144, ergeben die Beobachtungen die Beziehung $K_{5d} = 2 K_{4d}$; *J. E. Mills*, J. phys. chem. 9 (1905), p. 406, findet dieselbe in Übereinstimmung mit einer *Crompton'schen* Beziehung für die Verdampfungswärme (Fussn. 1050). Vergl. Fussn. 464 und 1062.

Die Versuche, welche in erster Reihe die Aufhebung der Abweichung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w folgenden Wertes für K_5 und K_6 von dem experimentellen beabsichtigen, gehen nicht wie die in dieser Nr. behandelten auf K_4 gerichteten Versuche von den Vorstellungen des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes und harter Moleküle aus (vergl. Nr. 48e und 43).

⁴⁶¹⁾ *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 457. *Van der Waals*, siehe Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 8, leitete dies ab aus den Eigenschaften der p , V , T -Fläche. Als Kriterium für die Bestimmung des kritischen Zustandes im Diagramm der Isopyknen (Nr. 42) zuerst benutzt von *Ramsay und Young*, Phil. mag. (5) 23 (1887), p. 457, später von *Cailletet und Colardeau*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 337. Den in der experimentellen Zustandsgleichung beobachteten Unterschied zwischen K_5 und K_6 behandeln wir in Nr. 50.

⁴⁶²⁾ *W. H. Keesom* [a] fand für CO_2 $K_6 = 6,712$.

⁴⁶³⁾ *J. D. van der Waals* [e] März 1911. Die Scheinassoziatio (Nr. 49c) hat auf die kritischen Grössen nur einen geringen Einfluss.

Für die Behandlung der Zustände in der Nähe des kritischen, besonders auch für die Ableitung der homogenen Gleichgewichte, wurde von *van der Waals* [c]

Avogadro'schen Zustände bis zu $v = v_k$ Gl. (29) durch

$$b_w = b_{wA} \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{b_{wA}}{v} \right)^n \right\} \quad (50)$$

mit n etwa $= 4,34$ zu ersetzen wäre ⁴⁶⁴, was nicht mit Gl. (44) übereinstimmt.

Man kann aus alledem schliessen, dass, wenigstens für die normalen Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur, in dem Dampf- und Flüssigkeitsgebiet jedenfalls auch andere Umstände als die Quasiverkleinerung harter Moleküle in Rechnung zu ziehen sind (vergl. Nr. 43).

b) Dasselbe gilt, wie für Argon aus den Werten $K_{4s} = 3,283$ ⁴⁶⁵ ⁴⁵³ und $K_6 = 5,712$ ⁴⁶⁶ zu schliessen ist, auch für die einatomigen Gase, bei denen man am ersten erwarten würde, mit Nr. 40 auszukommen.

42. Das p, T -Diagramm der Isopyknen. Abweichung der p, v, T -Fläche von einer Regelfläche. a) Der Wert des Spannungskoeffizienten wird dargestellt durch die Neigung der Linien gleichen Volumens auf der p, v, T -Fläche. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w wären (Nr. 22a) diese Linien, welche man *isometrische Linien* ⁴⁶⁷, *Isopleren* ⁴⁶⁸, *Isopyknen* ⁴⁶⁹ oder *Isochoren* ⁴⁷⁰ nennt, Geraden. Durch Diskussion der *Regnault*'schen ⁴⁴⁶ Bestimmungen von

p. 691 u. f., [d] p. 263, eine Reihenentwicklung der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes nach den Unterschieden von p, v, T mit p_k, v_k, T_k eingeführt, die auch von *van Laar*, z. B. ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721 (vergl. auch Fussn. 1013) benutzt ist. Vergl. die Entwicklung von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 81 (1901/02), Suppl. Nr. 6 (1903). Vergl. auch Nr. 50.

464) Weiter fand *van der Waals* [e] März 1911 die Beziehungen: $\frac{K_{4d}^2}{K_6-1} = \frac{K_3^2}{K_2} = \frac{64}{27}$ (wie bei a_w, b_w und R_w konst.), $K_{4d} K_1$ nur wenig kleiner als 8, $(K_6-1) K_1^2$ nur wenig kleiner als 27 (welche beiden letzten Werte für a_w, b_w und R_w konst. gelten würden).

465) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Dabei war v_k aus $K_5 = K_6$ bestimmt (vergl. Nr. 50 und Fussn. 453). Entgegen der Meinung *Happel*'s, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 366, sind die Isothermen des Argons also nicht mit den *Boltzmann*'schen ϕ_{s2} und ϕ_{s3} mit Weglassung der höheren Glieder übereinzubringen (vergl. a und Fussn. 466).

466) *C. A. Crommelin*. Leiden Comm. Nr. 115 (1910). *Happel* ⁴⁶⁵ berechnet aus den *Boltzmann*'schen ϕ_{s2} und ϕ_{s3} mit Weglassung der höheren Glieder $K_6 = 5,17$.

467) *J. W. Gibbs* [a] p. 311.

468) *A. Ritter*. Ann. Phys. Chem. 3 (1878), p. 449.

469) *S. v. Wroblewski*. Wien. Sitz.-Ber. [2a] 94 (1886), p. 257. Dieser Name wurde vom wissenschaftlichen Ausschuss der D. Physik. Ges. ⁸² bevorzugt.

470) *W. Ramsay* und *S. Young*. Phil. Mag. (5) 23 (1887), p. 437.

Spannungskoeffizienten ⁹¹⁵) schloss *van der Waals* [a] p. 74 auf eine Bestätigung (vergl. aber Nr. 81c). Dies spricht im Vorteil der Modifikation von b_w nach Nr. 40, bei welcher die Isopyknen Geraden bleiben.

Die Frage ob im Allgemeinen ⁴⁷¹⁾ ⁴⁷²⁾

$$p = \frac{R T}{v} \Phi_s(v) + \Phi_e(v), \text{ kürzer } p = P_s T + P_e, \quad (51)$$

$$\text{also } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v), \text{ oder } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0 \quad (52)$$

ist, hängt aufs engste zusammen mit der Frage, ob im Allgemeinen $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$ ist ⁴⁷³⁾. Wir behandeln letztere Frage, welche sonst in Abschnitt III zu erörtern wäre, deshalb auch gleich in dieser Nummer.

b) Sehen wir jetzt, was die Experimente über die Frage, ob die Isopyknen geradlinig sind, also Gl. (51) und (52) gelten oder nicht, gelehrt haben. Wiewohl schon die *Andrews'schen* Versuche ⁴⁷⁴⁾ ergaben, dass für $v > v_k$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v < 0$, ist jene Frage lange Zeit unentschieden geblieben. *Amagat* ⁴⁷⁵⁾ stellte Gl. (51) innerhalb gewisser Grenzen des

471) Von diesem Typus sind auch z. B. die von *Rose Innes*, *Phil. Mag.* (5) 44 (1897), p. 76, für Isopentan und von *Rose Innes* und *Young*, *Phil. Mag.* (5) 47 (1899), p. 353; 48 (1899), p. 213, für Pentan aufgestellten Gleichungen mit $\phi_s = 1 + \frac{e}{v + k - g v^{-2}}$

und $\phi_e = -\frac{1}{v(v+k)}$ (vergl. Nr. 47 und 48).

472) Die Indizes in ϕ_s (Nr. 30 b) und ϕ_e , bzw. P_s, P_e , deuten auf Stoss- und Energiefunktion.

473) Siehe den Streit zwischen *Lévy* und *H. F. Weber*, *Boltzmann, de Saint Venant, Clausius, Massieu* in *Paris C. R.* 87 (1878). *Dupré*, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869 [siehe auch *Massieu*, *Paris C. R.* 87 (1878), p. 731], hatte schon früher darauf hingewiesen, dass wegen $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$, *Enc. V3*, Art. *Bryan*, Gl. (92),

$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v)$ für alle Stoffe, bei denen $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = f(v)$, oder $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$. *Lévy*, *Paris C. R.* 87 (1878), p. 449 und 488, und später *Fitzgerald*, *London Proc. Roy. Soc.* 42 (1887), p. 50, fügten noch bei, dass dann Entropie und Energie als $f_1(T) + f_2(v)$ ausgedrückt werden können. Vergl. auch *M. Thiesen*, *Ann. Phys. Chem.* 63 (1897), p. 329. Weiter *A. Wassmuth*, *Ann. d. Phys.* (4) 30 (1909), p. 381.

474) *Th. Andrews* [b] p. 437.

475) Der Typus Gl. (51) ist wohl zuerst von *Amagat* *Paris C. R.* 94 (1882), p. 847 gebraucht. Vergl. auch *E. H. Amagat*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 852.

Dampf- und Gasgebietes als angenähert richtig hin. Ebenso *Ramsay* und *Young* ⁴⁷⁶⁾, indem sie jene Gleichung in ausgedehnter Weise prüften. Die Abweichungen, welche sie bei Essigsäure und Stickstoffperoxyd fanden, schreiben sie der Assoziation zu ⁴⁷⁷⁾ ⁴⁷⁸⁾.

Bei Flüssigkeiten unter hohen Drucken widersprechen die Resultate verschiedener Beobachter einander. *Barus* ⁴⁷⁹⁾ fand bei Drucken von 1000 bis 1500 Atm sehr bestimmte Krümmung, im Allgemeinen $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ (bei Alkohol aber umgekehrt, vergl. unten). *Mack* ⁴⁸⁰⁾ schreibt die bei seinen Versuchen an Äthyläther vorkommenden Krümmungen Beobachtungsfehlern zu; zu bemerken ist aber, dass dieselben (in Gegensatz zu den *Barus*'schen Beobachtungen) der allgemeinen Regel folgen, die wohl zuerst von *Sydney Young* [d] auf Grund seiner genauen Bestimmungen an Isopentan klar ausgesprochen ist, dass nämlich

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < \text{ungefähr } v_k > 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > \text{ungefähr } v_k < 0. \quad (53)$$

Dieselbe Regel leitete *Keesom* ⁴⁸¹⁾ unabhängig aus seinen Beobachtungen für CO_2 ab. Auch *Amagat's* [a] Beobachtungen für H_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4 , CO_2 stimmen mit derselben. Dasselbe ist der Fall mit *Amagat's* Beobachtungen bei hohen Drucken im Flüssigkeitsgebiet bei Alkohol (vergl. aber Fussn. 343). Dagegen würde sich Äthyläther auch nach *Amagat* (vergl. oben bei *Barus* und dagegen *Mack*) umgekehrt verhalten ⁴⁸²⁾. Während genügend feststeht, dass das Verhalten im Gaszustand durch die *Young'sche* Regel wiedergegeben wird, ist also das Verhalten im Flüssigkeitszustand noch nicht sicher festgestellt.

476) *W. Ramsay* und *S. Young*. *Phil. Mag.* (5) 23 (1887), p. 435.

477) Ebenso Wasser, wohl mit Recht entgegen *Battelli*, *Ann. chim. phys.* (7) 3 (1894), p. 408, der nur wenige Punkte bestimmte.

478) Dementsprechend verteilt *P. T. Main*, *B. A. Report* 1888, p. 514, die Stoffe in zwei Klassen, je nachdem sie Gl. (51) befolgen oder nicht. Dennoch erachtete derselbe schon es nicht als unwahrscheinlich, dass weitere Untersuchungen lehren würden, dass die beiden Klassen Gl. (51) nicht genau, sondern nur in verschiedener Annäherung befolgen.

479) *C. Barus*. *Phil. Mag.* (5) 30 (1890), p. 338.

480) *E. Mack*. *Paris C. R.* 132 (1901), p. 1035.

481) *W. H. Keesom* [a] p. 54.

482) Vergl. auch die Berechnungen von γ_v für Äther von *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 525, aus denen in diesem Gebiet $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$ folgt.

Bei sehr hohen Drucken (oberhalb einer mit der Temperatur veränderlichen Grenze von etwas mehr als 1000 Atm) leitet *Tammann*⁴²⁰⁾ aus den *Amagat*'schen Beobachtungen an Flüssigkeiten (reduzierte Temperatur $< 0,8$) ab, dass dafür $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$.

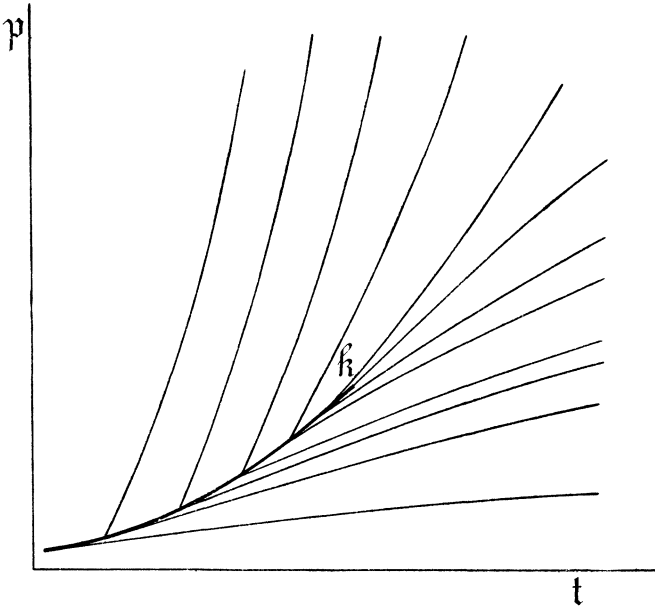


Fig. 17.

Fig. 17 stellt das nach den thermischen Beobachtungen der *Young*'schen Regel entsprechend konstruierte empirische p, T -Diagramm der Isopyknen schematisch dar⁴⁸³⁾.

c) Ziehen wir jetzt die γ_v in Betracht. *Joly*⁴⁸⁴⁾ fand bei Luft und CO_2 $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} < 0$ ($273 < T < 373$ und $v > v_k$), bei H_2 $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} > 0$, und stellte

483) Nach einer freundlichen Mitteilung kam *van der Waals* auf Grund des Studiums der Konglomeratenbildung (vergl. Nr. 49) zu der Ansicht, dass man in allen Isopyknen Teile positiver und negativer Krümmung in derselben Folge finden würde, wenn man dieselben in das nicht beobachtbare Gebiet verfolgen könnte.

484) *J. Joly*. London Phil. Trans. A 182 (1891), p. 73. Schon *Krajewitsch*, J. d. russ. phys.-chem. Ges. (1) 19 (1887), p. 1; zitiert nach Beibl. 11 (1887), p. 572, bemerkte, dass das Experiment $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T \geq 0$ gibt, und daher $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \geq 0$.

bei späterer Wiederholung⁴⁸⁵⁾ die Form der Funktion $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ bei einigen Temperaturen fest. *Dieterici*⁴⁸⁶⁾ untersuchte den Verlauf von γ_v bei CO_2 und Isopentan auch für $v < v_k$ und fand ein deutliches Maximum bei ungefähr v_k ⁴⁸⁷⁾. Die hier erörterten Resultate für CO_2 und Isopentan sind mit der in *b* behandelten *Young*'schen Regel in Übereinstimmung.

d) Die gestrichene Linie (-----) im p, v -Diagramm Fig. 18 zeigt, wie die Grenze zwischen $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$ und < 0 zu erwarten wäre nach der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36⁴⁸⁸⁾. Nach höheren Temperaturen und kleinen Dichten geht dieser zufolge der Wert von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ nach 0.

In Fig. 18 ist weiter die Verteilung des Zeichens von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ auf Grund der angeführten Beobachtungen in verschiedenen Gebieten angegeben⁴⁸⁹⁾; die gezogenen Linien deuten die in Betracht kommenden

485) *J. Joly*. London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 943. Die Koeffizienten in der Entwicklung $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T = f\left(\frac{1}{v}\right)$ würden durch Vergleichung mit einer entsprechenden Entwicklung von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ die Beziehung zwischen der *Kelvinskala* und der *Avogradokala* (vergl. Nr. 82a) abzuleiten (was besonders für tiefe Temperaturen erwünscht wäre) erlauben. Wir setzen diese als zusammenfallend an (Nr. 82a).

486) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154. Vergl. *E. Mathias*, J. de phys. (4) 3 (1904), p. 939, (4) 4 (1905), p. 76 und *C. Dieterici*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 562. Die Messungen von *W. A. D. Rudge*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 85, an CO_2 sind wohl sehr unsicher.

487) Die Übereinstimmung dieses Resultates mit den Isothermenbestimmungen von *Young* an Isopentan wurde bestätigt von *M. Reinganum* [f] (vergl. Fussn. 608).

488) Dieselbe verläuft bei $v < v_k$, während dagegen *Reinganum* [f] in Übereinstimmung mit *Young* [d] bei etwa $t = 1$ Umkehr des Zeichens von $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ bei $v > v_k$ findet. Vergl. auch *G. Vogel*, Fussn. 513.

489) *M. Reinganum* [a] p. 43 ist der Meinung, dass für sehr kleine Volumen wieder $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ auch für Temperaturen, die von der kritischen nicht viel verschieden sind. In der Fussn. 487 zitierten Arbeit findet er für Isopentan (*Young*) bei kleinem v zwar ein Maximum für $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ und bei kleinerem v schnelles Abnehmen, damit ist aber noch nicht sichergestellt, dass $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ wird [vergl. hierzu *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 465].

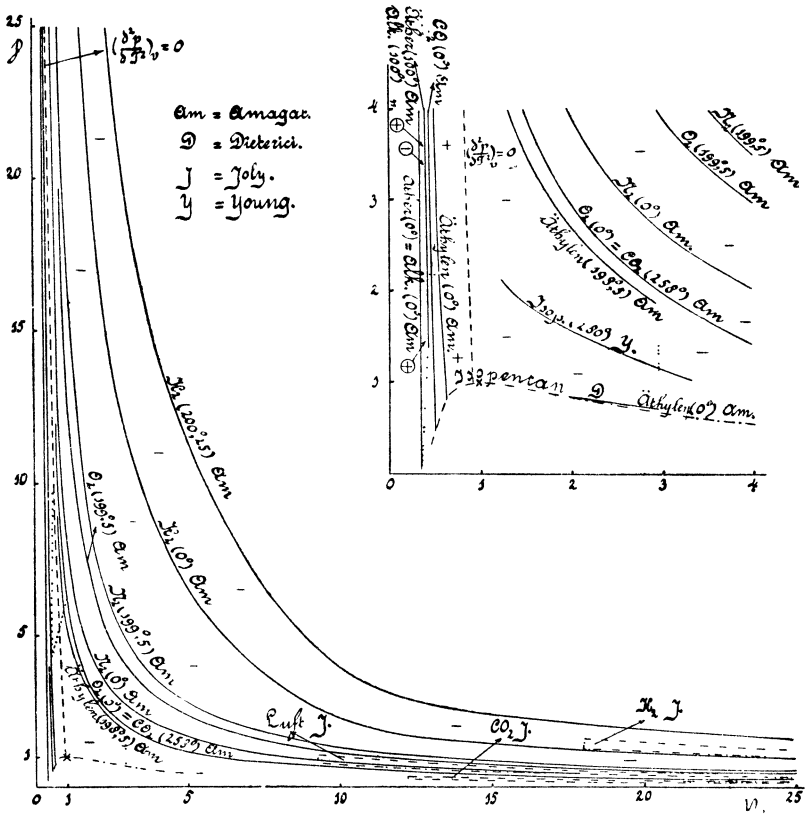


Fig. 18.

(durch punktirte Linien abgegrenzten) Isothermenbestimmungen [vergl. b 490)], die durch zwei benachbarte (bzw. zu einer zusammengefallene) Strich-Punkt-Linien (- · - · - ·) abgegrenzten Bezirke die Bestimmungen von γ_v an.

Da bei höheren reduzierten Temperaturen nach Amagat $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$, nach Joly > 0 wäre, so ist für Gl. (31) angenommen 491)

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, T=\infty} = 0.$$

e) Dass $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$, was der Fall sein würde, wenn die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung nur die in Nr. 40 behandelte

490) Nicht alle sind aufgenommen.

491) Es hätten sonst in Gl. (35) Glieder mit positiven Potenzen von t vorkommen sollen.

Modifikation von b_w bedürfte, wäre wohl am ersten bei den einatomigen Stoffen, wie Quecksilber, Argon u. s. w. zu erwarten, deren Moleküle der *van der Waals'schen* Voraussetzung am nächsten kommen dürften ⁴⁹²).

43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Moleküls nach van der Waals. 2^o Modifikation von b_w . a) Den grösseren Wert des kritischen Spannungsquotienten und teilweise auch den des kritischen Virialquotienten, verglichen mit den aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w folgenden, hat *van der Waals* ⁴⁹³) auch (vergl. Nr. 41a) auf die Zusammendrückbarkeit, m. a. W. die *reelle* Verkleinerung des Moleküls ⁴⁹⁴) unter dem Einfluss des kinetischen Druckes $p + \frac{a_w}{v^2}$, zurückzuführen versucht. *Van der Waals* legt seinen Betrachtungen dabei die Beweglichkeit der Atome im Molekül zu Grunde, und zieht für die Bestimmung derselben den Wert von γ_{vM} im *Avogadro'schen* Zustand für verschiedene Stoffe heran (Nr. 57c).

Mit Hülfe der Theorie der zyklischen Bewegungen und indem die Wirkung der Atomanziehung $\alpha_w (b_w - b_{wlim})$ gesetzt wird (für b_{wlim} vergl. Nr. 39b), findet *van der Waals* (l. c.) für die Zustandsgleichung des Moleküls:

$$\left\{ p + \frac{a_w}{v^2} + \alpha_w (b_w - b_{wlim}) \right\} (b_w - b_{wlim}) = f_z R_w T, \quad (54)$$

wo f_z eine Grösse ist, die zwischen 1 (für zweiatomige Stoffe) und 2

492) Es käme dabei ja die Nr. 43 zu behandelnde Kompressibilität nicht in Betracht. Nach Nr. 47c wird aber auch bei diesem einfachsten Molekülbau $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$ nicht genau erfüllt sein, wie denn auch *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* aus noch nicht publizierten Rechnungen an den Isothermen von Argon ³⁵⁴) finden.

493) *J. D. van der Waals* [e] Febr., März und April 1901, p. 586, 614, 701.

494) Von *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471, wird, um mit dem Ansatz Fussn. 502 eine den Beobachtungen entsprechende Darstellung für N_2 und O_2 zu bekommen, $b_w = b_{wA} - \gamma_{LP}$ gesetzt (vergl. Fussn. 502, siehe weiter Fussn. 547).

N. Quint, Diss. Amsterdam 1900, *Schamhardt* ³²⁴), und *Dorsman* ³²⁴) berechnen a_w für T_k aus Gl. (9) und finden dann für diese und benachbarte Temperaturen b_w zunehmend bei höherem p . Es ist dies wohl als ein Hinweis aufzufassen, dass a_w nicht richtig gewählt ist (vergl. Fussn. 499, und *van der Waals* [e] März 1901, p. 621) oder dass a_w als Volumfunktion angesehen werden muss (vergl. Fussn. 543).

liegt und u. A. von der Zahl der Atome und der Beweglichkeit derselben (Zahl der Freiheitsgrade), bei drei- und mehratomigen aber auch vom jeweiligen Zustand ⁴⁹⁵⁾ abhängt. Unter Einführung von b_{wA} (Nr. 30b) kommt

$$\frac{b_w - b_{wlim}}{v - b_w} = f_z \left\{ 1 - \left(\frac{b_w - b_{wlim}}{b_{wA} - b_{wlim}} \right)^2 \right\} = f_z (1 - z^2). \quad (55)$$

b_w und v gehen zugleich über in b_{wlim} , $\left(\frac{\partial b_w}{\partial v} \right)_T$ steigt von 0 bei $v = \infty$ bis $\frac{f_z}{1+f_z}$ bei $v = b_{wlim}$ ^{496) 497)}.

b) Die Gleichung (55) ist von *van der Waals* ^{493) 495)} allgemein diskutiert worden ⁴⁹⁸⁾. Um für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur den richtigen Wert der K_4 und K_5 (Nr. 41a) zu erhalten, wäre α_w proportional T zu setzen ⁴⁹⁹⁾ (b_{wlim} unabhängig von T), was

495) *J. D. van der Waals. Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 47. Hier finden sich auch die komplizierten Gleichungen für dreiatomige Moleküle.

496) Über die Beziehungen von b_{wlim} zu den optischen Grössen vergl. Fussn. 426.

497) *H. Moulin*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 111, bringt die Zustandsgleichung des Moleküls dadurch in Rechnung, dass er dem kinetischen Druck noch ein Glied $CT(v - b_w)^{-3}$ zufügt: es ist dann aber b_w noch eine unbestimmte Funktion von v und T .

498) Zu einer ähnlichen Anschauung über das Volumen des Moleküls, wie sie in der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung desselben ausgedrückt ist, gelangte schon früher *I. Traube* auf Grund von spekulativen chemischen Rechnungen, optischen und elektrischen Beziehungen. Auf p. 70 seiner Schrift „Ueber den Raum der Atome“, Stuttgart 1899, sagt derselbe: „Die Vermutung liegt nahe, dass das atomare Covolumen durch die Affinität (bei einatomigen Elementen durch die Kohäsion) nach demselben Gesetze beeinflusst wird, als das molekulare Covolumen der Gase, Flüssigkeiten und festen Stoffe durch die Kohäsion, dass das Gesetz von *Boyle* auch für die Anziehungen der Atome Giltigkeit hat“. Für eine Übersicht über *Traube's* zahlreiche Schriften sei verwiesen auf die *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 430 und Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik 3 (1907), p. 168, 184; vergl. auch Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 519, Physik. ZS. 10 (1909), p. 667. Es möge, da aus den Betrachtungen dieses Forschers keine Folgerungen in mathematischer Weise abgeleitet werden (wie z. B. die Beziehung zwischen f_z und α bei *van der Waals*), dieser Hinweis auf dieselben hier genügen. Vergl. auch Nr. 74g.

499) *Van der Waals* ⁴⁹⁵⁾ findet aus seiner Hauptzustandsgleichung mit a_w und R_w unabhängig von v und T , b_w unabhängig von T : $K_4 = \frac{8}{3} \frac{(1 - \alpha_k - \beta_k)^2}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$,

$K_5 = 4 \frac{1 - \alpha_k - \beta_k}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$, wo $\alpha_k = \left(\frac{db_w}{dv} \right)_k$, $\beta_k = - \left[\frac{v - b_w}{2} \frac{d^2 b_w}{dv^2} \left(1 - \frac{db_w}{dv} \right)^{-1} \right]_k$.

Diese Gleichungen können auch dazu dienen, aus den experimentellen Werten von

einschliesst, dass die Moleküle, obgleich kompressibel, als nicht ausdehnbar durch die Wärme zu betrachten sind. Auch in anderer Hinsicht leistet die Gleichung dann Vieles. *Van der Waals*⁵⁰⁰⁾ zeigt, dass bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls in der Dampfspannungsformel Gl. (12) für niedere t der richtige Wert von f_w (vergl. Nr. 83f) gefunden wird. Auch für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität der Flüssigkeit bei niedrigem t findet er alsdann richtige Werte (vergl. Nr. 86e und f). Indem *van der Waals* die Zustandsgleichung des Moleküls auch benutzt, um κ_A abzuleiten, bringt er eine vorher fehlende Verbindung zwischen den kalorischen und den thermischen Eigenschaften (vergl. Nr. 3a und 5a), sodass der Unterschied verschiedener Gruppen (Nr. 34), und verschiedener Individuen in den Gruppen (ibid.) nicht nur unmittelbar durch Verschiedenheiten in f_z gedeutet, sondern auch zu den Unterschieden in κ_A oder in der Änderung von κ_A mit der Temperatur (Nr. 55, 56, 57) in Beziehung gebracht werden kann⁵⁰¹⁾.

c) Es wird aber bei α_w proportional T wieder b_w eine reine Volumfunktion⁵⁰²⁾, und es bleiben die Isopyknen (entgegen Nr. 42) Geraden. Insbesondere ist dann auch die Erklärung für die Änderung der Kompressibilität und des Spannungskoeffizienten der Gase und Dämpfe bei geringen Dichten mit T (Nr. 44) ausgeschlossen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt erstens, dass die Quasiverkleinerung (Nr. 40) nicht in Rechnung gebracht ist. Weiter, dass wahrscheinlich noch andere Umstände als die bis jetzt berücksichtigten in Betracht zu

K_4 und K_5 unter den genannten Voraussetzungen $\left(\frac{db_w}{dv}\right)_k$ und $\left(\frac{d^2b_w}{dv^2}\right)_k$ abzuleiten (vergl. Fussn. 284). Aus p_k und T_k folgen dann weiter α_w und b_{wk} . Dabei zeigen sich die erste und dritte von Gl. (9) mit b_{wk} noch annähernd erfüllt (vergl. Nr. 41a), in der zweiten nähert sich der Koeffizient an 2 (vergl. Fussn. 459).

500) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82.

501) Eine besonders grosse Zusammendrückbarkeit des Moleküls kann zu Erscheinungen, die der Assoziation analog sind, Anlass geben (vergl. Nr. 35a).

502) Einer der bei α_w proportional T angenommenen Freiheitsgrade (vergl. Fussn. 660) ist schwer zu erklären.

J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. März 1903, p. 713, der die Gleichungen (54) und (55) prüfte für H_2 (*Amagat*) bei 0° , 100° , 200° C, fand α_w unabhängig von der Temperatur aber $b_{w\lim}$ bei steigender Temperatur abnehmend. Er findet dann $b_w = b_{wA} - \gamma_L p$ mit $\gamma_{LN} = 10^{-7}$ unabhängig von T . Bei konstant gehaltenem α_w ergibt sich hier ein bedeutend kleinerer Wert für die Kompressibilität des Moleküls als mit der von *Goebel*⁵⁴⁷⁾ angesetzten Proportionalität von α_w mit $(1 - \beta v - 1) - 2$, die z. B. für N_2 $\gamma_{LN} = 13 \cdot 10^{-7}$ verlangt (vergl. Fussn. 494).

ziehen sind (Nr. 47a). Man darf also aus der unter b gefundenen Übereinstimmung nicht auf die Richtigkeit der Voraussetzungen schliessen.

d) Aus dem Gesichtspunkt der neueren Theorie der spezifischen Wärme von *Einstein* und *Nernst* (Nr. 74c und 57f) wird die Intensität der von *van der Waals* betrachteten zyklischen Bewegungen (Atombewegungen, die, weil derselbe, vergl. Nr. 57c, Rotationen ausschliesst, als Schwingungen von Vibratoren im Molekül aufzufassen sind) durch das Strahlungsgleichgewicht nach der *Planck'schen* Formel bestimmt (vergl. Nr. 57) und ist sie bei tiefer Temperatur = 0. Es wird die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Temperatur in einer durch die Frequenz der Vibratoren bestimmten Weise zunehmen und die in letzteren aufgenommene Energie innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes viel schneller wie die Temperatur ansteigen können. Dies wird in der Zustandsgleichung sowie in der spezifischen Wärme zum Vorschein treten, und zwar, wie sich nach dieser Anschauung erwarten lässt, für verschiedene Stoffe, den verschiedenen Frequenzen entsprechend, in verschiedener Weise.

44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur. a) Es kommt hier besonders dasjenige Gebiet in Betracht, in welchem die Zustandsgleichung

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right) \quad 503) \quad (56)$$

und mit grosser Annäherung [besonders nach einer der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37) entnommenen Korrektur $\Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})} = ACv^{-2}$, sodass $[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = pv - \Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})}$]

$$[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = A \left(1 + \frac{B}{v} \right), \quad 504) \quad (57)$$

503) Die von *Regnault*, *Mém. de l'Inst. de France* 21 (1847), p. 419, angewandte empirische Formel ist auf diese zurückzuführen. *M. Thiesen*, *Ann. Phys. Chem.* 24 (1885), p. 467, hat die Koeffizienten B und C aus den Bestimmungen *Regnault's* berechnet, sie stimmen ziemlich mit den aus der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37) abgeleiteten.

504) Dieselbe ist des genauen Anschlusses wegen einer Entwicklung nach p mit derselben Anzahl Glieder vorzuziehen. Für Rechnungen, bei denen v auf das theoretische Normalvolumen bezogen werden muss, ist, wenn dieses nicht gegeben ist, die Umrechnung auf eine Formel nach p [*H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, *Leiden Comm.* Nr. 92 (1904)] manchmal vorteilhaft (vergl. Nr. 78a). Schon von *Wroblewski*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 97 (1888), p. 1321, gebrauchte eine drei-

$$\text{reduziert also } p v = K_4 t \left(1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} + K_4^2 \frac{\mathfrak{C}}{v^2} \right) \quad (58)$$

$$\text{oder } [p v]_{\text{korrekt}} = K_4 t \left(1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} \right) \quad (59)$$

geschrieben werden darf. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , wäre

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{8} - \frac{27}{64} t^{-1}, \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{64} \quad (60)$$

zu setzen. Die Geradlinigkeit der Isopkynen, welche jene Gleichung (nach Nr. 42) mit konstanten a_w , b_w , R_w (und auch noch mit b_w von Nr. 40 und 43b) ergibt, offenbart sich in dem jetzt betrachteten Gebiet also darin, dass \mathfrak{B} eine lineare Funktion der reziproken Temperatur wird.

b) Die Frage, ob dies der Fall ist, lässt sich nur entscheiden durch Abweichungen, welche $p v$ gegenüber unbedeutend sind, und deren Unsicherheiten in B stark vergrößert auftreten. Glücklicherweise sind aber diese Abweichungen sehr genau zu bestimmen. Da nun dieselben mit der Art, in der die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung, bei der *planetarischen Wechselwirkung*⁵⁰⁵⁾ von zweien, ausserhalb der Wirkungssphäre (vergl. Nr. 30d) der andern, sich verhalten, aufs engste zusammenhängen müssen, so sind sehr genaue Untersuchungen über B (oder \mathfrak{B}) für die Ansichten über die Moleküle und deren Kräfte von höchster Wichtigkeit⁵⁰⁶⁾.

Was die Versuche bis jetzt über \mathfrak{B} lehren, ist in erster Annäherung niedergelegt in der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37). Dass dieselbe, obgleich hauptsächlich auf *Amagat'sche* (vergl. Nr. 36) Beobachtungen (also meistens nur bis $p = 50$ Atm herunter gehende Drucke) fussend, mit der von *Leduc*⁵⁰⁷⁾ aus den von ihm und *Sacerdote*

gliedrige Entwicklung von $p v$ nach p . Weiter *O. Knoblauch*, *R. Linde* und *H. Klebe*, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 21 (1905), Sonderabdr. p. 20. Auf zwei Glieder beschränkten sich *O. Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 108 (1899), p. 1058, *M. Thiesen*, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 80, *A. Bestelmeyer* und *S. Valentiner*⁵⁰⁴⁾, 505) *M. Reinganum* [d], [c].

506) Die Bedeutung, welche die Bestimmung von B in dieser Richtung hat, übertrifft vielleicht noch die von *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153, betonte Bedeutung für die Bestimmung des Molekulargewichts (vergl. Nr. 78).

507) *A. Leduc* [a] p. 81 (vergl. Nr. 54b), vergl. auch die Fussn. 889 zitierte Arbeit. Auch die Entwicklung von B nach T durch *Rose Innes*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 130, stimmt befriedigend mit der mittleren reduzierten Zustandsgleichung.

45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 765

gemachten Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 902) abgeleiteten Formel nach t , so wie der vereinfachten von *D. Berthelot* ⁹⁰³) im grossen und ganzen stimmt, stellt die Tatsache wohl ausser Zweifel, dass \mathfrak{B} nicht ⁵⁰⁸) eine lineare, sondern Gl. (37) entsprechend eine ziemlich komplizierte Funktion der reziproken Temperatur ist (vergl. Abschn. **VI A b**) ⁵⁰⁹).

c) Man kann natürlich versuchen, die *van der Waals*'sche Gleichung (54) mit diesem Resultat zu versöhnen, indem man in den Betrachtungen der vorigen Nr. α_w nicht proportional der Temperatur annimmt oder b_w _{lim} mit derselben veränderlich setzt. Mit diesen Annahmen, die nur für diesen Zweck zu machen wären (auch die von Nr. **43b** haben keinen theoretischen Hintergrund), gibt man aber (Nr. **43b**) die (freilich durch Nr. **43c** in Bedeutung verminderte) Ableitung der richtigen Werte von K_4 und K_5 preis. Jedenfalls ist es (vergl. Nr. **47**) angezeigt, auch die Auflösung des Kohäsionsdrucks in *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte (Nr. **30d**) zu Hülfe zu ziehen.

45. Experimentelles über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. a) Dass die *van der Waals*'schen Voraussetzungen bezüglich der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (Nr. **18a**) für verschiedene Gebiete abzuändern sind, geht am direktesten hervor aus der Betrachtung der Änderung der inneren Energie mit dem Volumen für Fälle, in denen die Kompressibilität der Moleküle (Nr. **43**) nicht besonders in den Vordergrund tritt. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w wäre

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a_w}{v^2}. \quad (61)$$

Wenn nur auf die Quasiverkleinerung der Moleküle (Nr. **40**) zu achten ist, bleibt dies der Fall; ebenfalls wenn die Kompressibilität der Moleküle nach Nr. **43b** zu nehmen ist.

508) Dies zeigt auch die aus ganz anderen Erscheinungen hergeleitete Zustandsgleichung in Fussn. 543.

509) Der Einfluss der *Adsorption* an den Gefässwänden dürfte bei niedrigen t von Einfluss werden auf den experimentellen Wert von B ; in welchem Maasse muss noch durch genaue systematische Kompressibilitätsbestimmungen bei stark geändertem Verhältnis von Oberfläche und Volumen, bei denen auch auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht geachtet werden soll wie bei den Versuchen von *Scheel* und *Heuse* ⁴¹⁰), weiter quantitativ festgestellt werden (vergl. Nr. **39a**).

Die Grösse $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist nun von *Amagat*⁵¹⁰⁾, der dieselbe den *inneren Druck*⁵¹¹⁾ heisst, untersucht. Er fand dieselbe bei CO_2 und C_2H_4 bis zu 1000 Atm und zwischen 0° und 200°C nur wenig veränderlich mit T (vergl. Nr. 42b); bei O_2 und N_2 nimmt dieselbe mit abnehmendem v bis zu einem Maximum zu, um darauf wieder abzunehmen⁵¹²⁾; bei H_2 wird $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ sogar beträchtlich negativ (vergl. Fussn. 311). Letzteres Resultat ist mit den der Ableitung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gleichwie der Modifikation von Nr. 40 zu Grunde liegenden Voraussetzungen einer scharfen Trennung der Anziehungs- und der nur beim Stoss auftretenden repulsiven Kräfte bei Unveränderlichkeit des Moleküls nicht zu vereinen; dasselbe gilt für die Ersetzung des harten Moleküls durch gegen einander bewegliche einander anziehende harte Atome in Nr. 43.

Die Messungen *Amagat's* über den Flüssigkeitszustand bei sehr hohen Drucken ergeben für die untersuchte Grösse eine reine Temperaturfunktion (vergl. die Zustandsgleichung von *Tumlirz* Nr. 86f).

*Reinganum*⁵¹³⁾ untersuchte in ähnlicher Weise die (nach Nr. 22 als nahezu invariant zu betrachtende) Funktion

510) *E. H. Amagat*, J. de phys. (3) 3 (1894), p. 307.

511) Die Funktion $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist aus den Isothermen im u, v -Diagramm (Nr. 68c) unmittelbar abzuleiten, vergl. das experimentelle Diagramm für Wasser von *Dieterici*, Fussn. 699. Was den Begriff des inneren Druckes betrifft vergl. Fussn. 170 und 178. In Paris C. R. 142 (1906), p. 371, nennt *Amagat* den Druck $RT/v - p$, der dem äusseren Druck p zugefügt werden muss, um ein ideales Gas bis zu v zusammenzudrücken, auch inneren Druck, später, Paris C. R. 153 (1911), p. 851, zur Unterscheidung *totalen inneren Druck*. *Amagat* (vergl. Fussn. 512) findet letzteren für grosse Volumina umgekehrt proportional v^2 , was mit Gl. (31) in Übereinstimmung ist. Für Binnendruck vergl. Fussn. 178.

512) Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135, 1359; 153 (1911), p. 851; *A. Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1391. Dass *Amagat* $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ bei grossen Volumina v^2 umgekehrt proportional findet, ist in Übereinstimmung mit Gl. (31). Für die Abhängigkeit von der Temperatur vergl. auch noch *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179. In letztgenannter Arbeit wird für einige Gase, deren Moleküle ähnllich konstituiert sind (folglich eine gleiche Anzahl Atome im Molekül haben), $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ in korrespondirenden Temperaturen bei gleichem mittleren Molekularabstande dem Quadrate des Molekulargewichts proportional gefunden.

513) *M. Reinganum* [a], [f]. Eine empirische Darstellung von a_R für Isopentan mit Heranziehung von Beobachtungen von Verdampfungswärme und spezifischer Wärme gibt *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 429, vergl. *M. Reinganum*,

$$a_R = v^2 \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\}, \quad (62)$$

die mit der Energie durch $a_R = - \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$ zusammenhängt und deren Änderung mit der Temperatur durch $\left(\frac{\partial a_R}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \rho} \right)_T = v^2 T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ aus Nr. 42 hervorgeht. Bei T unweit von T_k (z. B. $t = 1,03$) nimmt a_R bei kleiner werdendem v bis zu einem Minimum ab, und nimmt dann wieder zu. Es ist $a_{R\min} = 0,5 a_{RA}$ (a_R im *Avogadro'schen* Zustand, Nr. 39a) bei $v = 0,75 v_k$. Bei höheren t (permanenten Gasen) ist a_R bei $v > v_k$ ziemlich konstant (vergl. Fussn. 512) und nimmt dann bei den Drucken, bis zu denen *Amagat* seine Beobachtungen anstellte, erst langsam und dann rascher ab. Beim H_2 wird a_R bei diesen höheren Drucken, wie aus dem oben bei der Betrachtung von $(\partial u/\partial v)_T$ angeführten unmittelbar folgt, negativ. Dieses Verhalten verdient besondere Aufmerksamkeit weil Konglomeratenbildung (Nr. 49) bei hohen Werten von t wohl nicht in Betracht kommt.

b) Für die Grenzlinie gilt

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} dv = \left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) (v_{vap} - v_{liq}) = u_{vap} - u_{liq}. \quad (63)$$

Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w wäre dieses gleich $a_w \left(\frac{1}{v_{liq}} - \frac{1}{v_{vap}} \right)$, also

$$\left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = a_w = \text{konst.}, \quad (64)$$

oder

$$\left(t \frac{dp_{koex}}{dt} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = \text{konst.} = K_6 - 1. \quad (65a)$$

Die Beobachtungen ergeben dieses aber nicht. *Van der Waals*⁵¹⁴) findet für $C_6 H_5 F$ u. s. w. nach den Messungen von *Young*, und ebenso *van Rij*⁴⁴⁷) für CO_2 nach den Messungen von *Cailletet* und *Mathias, Amagat, Keesom* bis etwa $t = 0,93$:

Physik. ZS. 11 (1910), p. 735 (vergl. Fussn. 554). Die von *Hall*⁵⁴⁵) für Alkohol und Äther nach den Beobachtungen *Amagat's* [vergl. auch *A. W. Smith*, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 42 (1907), p. 421] studierte Funktion $a_R = v^2 (\alpha_p e T - p)$ ist dieselbe wie a_R (vergl. weiter Fussn. 343 und Fussn. 186).

514) *J. D. van der Waals*, siehe *van Rij*, l. c. Fussn. 447, p. 62.

$$\left(t \frac{d\mathfrak{p}_{\text{koex}}}{dt} - \mathfrak{p}_{\text{koex}} \right) v_{\text{liq}} v_{\text{vap}} = \alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left(1 + \sqrt{1-t} \right), \quad (65b)$$

van der Waals ⁴²¹) wiederum für Äther nach Ramsay und Young bis $t = 0,68$ hinunter

$$\alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left\{ 1 + \sqrt{1-t} - \frac{1}{2}(1-t) \right\}. \quad (65c)$$

Er ⁵¹⁵) schliesst, dass eine Abhängigkeit von α_w oder b_w von der Temperatur allein diese Änderung nicht geben kann.

c) Die empirische Zustandsgleichung Gl. (31) gibt

$$a_{\text{R}} = - R \left(\frac{dB}{dT^{-1}} + \frac{1}{v} \frac{dC}{dT^{-1}} + \dots \right). \quad (66)$$

Das Studium von a_{R} ist also sehr geeignet als eine zweite Methode (vergl. Nr. 44), die Temperaturabhängigkeit der ersten Virialkoeffizienten aus den Isothermenbestimmungen abzuleiten. Versuche bei kleinen Dichten (vergl. Nr. 44) geben durch $a_{\text{RA}} = - R \frac{dB}{dT^{-1}}$ gleich die Temperaturabhängigkeit von B , Versuche bei etwas grösseren Dichten (z.B. etwa 4 bis 20 Atm für CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur) sind geeignet, die zweite Annäherung (vergl. Nr. 52) und also $\frac{dC}{dT^{-1}}$ zu liefern. Es kann dazu

$$\alpha_{\text{vR}} = K_4^2 \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt^{-1}} + K_4 \frac{d\mathfrak{C}}{dt^{-1}} \frac{v_{\text{vap}}^{-1} + v_{\text{liq}}^{-1}}{2} + \dots \right) \quad (67)$$

auch in Betracht gezogen werden.

Umgekehrt kann aus den Werten, welche die empirische Zustandsgleichung (37) für \mathfrak{B} und \mathfrak{C} ergeben, wie in Nr. 44c geschlossen werden, dass das Kraftfeld, in welchem die Moleküle im Innern des Stoffes sich bewegen, nicht von homogener, sondern von körniger Struktur ist. Wir werden sehen, dass auch die in dieser Nummer angeführten Tatsachen sich dadurch jedenfalls teilweise erklären lassen.

46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. a) Nr. 42, 44 und 45 zufolge werden wir in den folgenden Nummern von unseren Voraussetzungen die in Nr. 40 und 43 noch beibehaltene fallen lassen, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben. Wir fassen dabei erst den Fall ins Auge, dass die anziehenden Kräfte der Moleküle als Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte

⁵¹⁵) Siehe van der Waals bei van Rij, Fussn. 447, p. 74–84, und Fussn. 421. Er schreibt diese Temperaturabhängigkeit von α_{vR} der in Nr. 48 und 49 zu behandelnden Scheinassoziation zu.

aufgefasst werden können, die an die Schwerpunkte der Moleküle an- greifen, die Richtung der Verbindungslinie derselben haben und nur eine Funktion derer Abstände sind, und dass auch die Stosskräfte den- selben Voraussetzungen unterliegen. Bei den bezüglichen Rechnungen kommt die Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der gegenseitigen Kräfte wesentlich in Betracht, und ist man deshalb auf die Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum bzw. auf die Abzählung der einer ent- sprechenden Bedingung unterliegenden Fälle aus der Gesamtzahl der möglichen Fälle angewiesen. Die Grundlage für diese Rechnungen bildet ein von *Boltzmann* aufgestellter Satz, den wir erst in der Form, zu der sie für die Anwendung auf diesen Fall zu spezialisiren ist, hinschreiben wollen. Es brauchen in diesem Fall, um die Virialgleichung anwenden zu können, nur die Geschwindigkeiten und die Abstände der Schwer- punkte der Moleküle bekannt zu sein. Erstere werden durch das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beherrscht. Um über die Lage der Schwerpunkte etwas auszusagen, betrachten wir die verschiede- nen *Schwerpunktsdistributionen*, die bei einem durch Energie und Volumen bestimmten Zustand möglich sind. Wir verteilen das Volumen in bestimmte Volumenelemente $d\omega_1, d\omega_2 \dots d\omega_k$, deren jedes noch viele Molekülschwerpunkte enthalten kann, aber dennoch so zu dimen- sioniren ist, dass die Änderungen des Potentials der Kraftwirkungen der Moleküle innerhalb derselben vernachlässigt werden können. Den Fall, dass z. B. der Schwerpunkt des

1. Moleküls innerhalb eines bestimmten Volumenelements $d\omega_i$,

2. " " " " " " $d\omega_j$ u. s. w.

liegt, nennen wir eine *individuell-bestimmte Distribution der Schwer- punkte*. Der erwähnte *Boltzmann'sche* Satz ⁵¹⁶⁾ sagt nun aus, dass die Wahrscheinlichkeit einer solchen individuell-bestimmten Distribution der Schwerpunkte proportional

$$e^{-\frac{u_{\omega}}{k_p T}} d\omega_i d\omega_j \dots \quad (68)$$

ist, wo u_{ω} die totale potentielle Energie des Systems in Bezug auf die gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Molekülen vorstellt.

⁵¹⁶⁾ *L. Boltzmann*, Wien Sitz.-Ber. 105 (1896), p. 695 = *Wiss. Abh.* 3, p. 547. *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907, leitete aus diesem eine mit der Gleichheit des thermodynamischen Potentials übereinstimmende Gleichgewichtsbedingung zwischen koexistirenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen ab, vergl. *Boltzmann* [b] § 60.

Aus diesem *Boltzmann*'schen Satz lässt sich unter den angeführten Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Kräfte ableiten, wieviel Molekülpaare in einem System von Molekülen im als wahrscheinlichsten Zustand aufgefassten Gleichgewichtszustand vorkommen, deren Schwerpunktsabstand zwischen zwei gegebenen, gegen den mittleren Schwerpunktsabstand angrenzender Moleküle und gegen den Abstand, über welche die gegenseitigen Kräfte eine merkliche Änderung aufweisen, nur wenig differirenden Grenzen liegt. Dabei sind die Volumenelemente $d\omega_1 \dots$ jede als eine Gesamtheit von Schalen geringer Dicke um die Moleküle anzunehmen, und zwar um jedes Molekül eine das ganze Molekül einschliessende, so lange die Fälle, in denen mehr als zwei Moleküle Kräfte auf einander ausüben, gegen die, wobei in der Wirkungssphäre eines Moleküls nur ein anderes Molekül vorkommt, vernachlässigt werden können. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann so zu führen, dass bei Berücksichtigung der Anzahl der aufeinander wirkenden Molekülpaare die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Will man auch bei weiterer Annäherung die Fälle, in denen zwei oder mehr Moleküle in der Wirkungssphäre eines anderen Moleküls liegen, berücksichtigen, so ist das Problem in analoger Weise zu behandeln.

Die Berechnung wird beträchtlich komplizierter, wenn die Moleküle *Boltzmann*'sche Kräfte auf einander ausüben und auch die Stosskräfte nicht mehr den oben angeführten vereinfachenden Bedingungen unterliegen. Dieselben gründen sich dann, wie erwähnt, auf einen allgemeineren von *Boltzmann* aufgestellten Satz. Zu dessen Formulierung ziehen wir jetzt mit *Boltzmann* ganz allgemein zur Bestimmung eines augenblicklichen Zustandes (eines Mikrozustandes, vergl. Fussn. 38) eines Systems von Molekülen auch die Schwerpunktsgeschwindigkeiten der Moleküle, weiter die Koordinaten, welche die Richtung von im Molekül fest angebrachten Koordinatenachsen bestimmen, sowie die bezüglichen Rotationsgeschwindigkeiten und schliesslich die (generalisirten) inneren Koordinaten und die bezüglichen Bewegungsmomente der Moleküle in Betracht und definiren allgemein als *Mikrokomplexion* den Fall, dass z. B. die Koordinaten (q) und Momente (p) des 1. Moleküls liegen zwischen den Grenzen

$$q_{1i} \text{ und } q_{1i} + dq_{1i}, \quad q_{2i} \text{ und } q_{2i} + dq_{2i} \dots\dots,$$

$$p_{1i} \text{ und } p_{1i} + dp_{1i}, \quad p_{2i} \text{ und } p_{2i} + dp_{2i} \dots\dots,$$

jene des 2. ten Moleküls zwischen den Grenzen

$$q_{1j} \text{ und } q_{1j} + dq_{1j}, \quad q_{2j} \text{ u. s. w.}$$

Dabei sind die *Mikrodifferentiale* (Planck [c] p. 59) dq_{1i} , dq_{2i} . . . , dq_{1j} . . . so klein zu wählen, dass die angedeutete Angabe der Verteilung der Moleküle nach generalisirten Koordinaten und Momenten in der Mikrokomplexion genügt, um auch alle generalisirten Kräfte eindeutig als zwischen Grenzen liegend, deren Differenz für das betrachtete Problem zu vernachlässigen ist, zu bestimmen. Wir setzen weiter voraus, dass die verschiedenen Elemente $dq_{1i} dq_{2i}$. . . $dp_{1i} dp_{2i}$. . . der sich auf die Koordinaten q und die Bewegungsmomente p beziehenden Mannigfaltigkeit, die *Mikroelemente*, gleich gross sind.

Wir fassen jetzt die Zustände des Molekülsystems ins Auge, die durch gewisse Bedingungen bestimmt sind, welche je nach dem speziellen Problem verschieden zu formuliren sind, im Allgemeinen so, dass die Zahlen der Moleküle oder der Gruppen von Molekülen, für welche z. B. gewisse Koordinaten, gegenseitige Abstände oder Orientirungen, Bewegungsmomente, relative Geschwindigkeiten der Moleküle zwischen vorgeschriebenen Grenzen liegen, gegeben sind. Diese Bedingungen sollen dermassen formulirt und die Grenzen so gewählt sein, dass die oben angedeutete Angabe der Zahlen der Moleküle u. s. w. genügt, um den Zustand für einen *Makrobeobachter* (Planck [c] p. 46 u. f.), insoweit es die Beantwortung des behandelten Problems erfordert, für den Augenblick, für den jene Zahlen gegeben sind, eindeutig zu bestimmen. Dabei geht jedenfalls die Individualität der einzelnen Moleküle in diese Bestimmung nicht ein. Es sollen die Grenzen weiter so angenommen werden, dass der durch sie bestimmte Makrozustand⁵¹⁷) durch eine sehr grosse Zahl Mikrokomplexionen realisirt werden kann. Die Gesamtheit dieser Mikrokomplexionen nennen wir eine *nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion*.

Der erwähnte allgemeine *Boltzmann'sche Satz* ist nun so zu formuliren, dass jede Mikrokomplexion eine gleiche Wahrscheinlichkeit⁵¹⁷)

517) Es ist hier und weiter immer die *Wahrscheinlichkeit a priori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*) gemeint. Um mit der gewöhnlichen Definition der Wahrscheinlichkeit als einer Zahl zwischen 0 und 1 völlig in Übereinstimmung zu sein, sollten wir durch die als sehr gross anzunehmende und als immer konstant zu betrachtende Zahl der im Ganzen möglichen Mikrokomplexionen, welche z. B. alle möglichen Werte des Volumens und der Energie umfassen sollen, dividiren. Wir sehen von dieser Konstante als für unsere Betrachtungen völlig belanglos ab. Die *Wahrscheinlichkeit a posteriori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*), dass der Zustand eines Systems bei gegebener Energie und gegebenem Volumen einer bestimmten Makrokomplexion entspricht, und die dadurch erhalten wird, dass man die Zahl der Mikrokomplexionen die in der Makrokomplexion enthalten sind, dividirt durch die Zahl der bei gegebener Energie und gegebenem Volumen überhaupt möglichen Mikrokomplexionen, geht in unsere Betrachtungen nicht ein (vergl. *M. Planck*

hat. Daraus folgt sogleich, dass die *Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion* proportional oder, falls man von einem willkürlichen konstanten Multiplikatoren absieht, *gleich der Anzahl der Mikrokomplexionen* zu setzen ist, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind.

Zur Berechnung jener Zahl ist es in vielen Fällen angewiesen, erst die Zahl der Mikrokomplexionen zu berechnen, die in einer *individuell-bestimmten Makrokomplexion* enthalten sind. Die Definition der letzteren ergibt sich aus der der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion dadurch, dass die Individualität der einzelnen Moleküle in die Bestimmung des Zustandes eingeht. Die Berechnung der Zahl der Mikrokomplexionen, die in einer individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind, ist für jedes spezielle Problem für sich zu führen. Diese ist dann, um die Zahl der in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthaltenen Mikrokomplexionen zu bekommen, noch zu multiplizieren mit der Zahl der individuell-bestimmten Makrokomplexionen, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind. Letztere Zahl, die allgemein auf einfache Weise mittels der Permuta-

[b] § 137). Diese Bemerkung fällt ins Gewicht, wenn man Zustände bei verschiedener Energie oder bei verschiedenem Volumen mit einander vergleicht [vergl. *H. A. Lorentz*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1254].

Die *Planck'sche* Hypothese des elementaren Wirkungsquantums (Nr. 57f) lässt sich in diese Betrachtungen einführen, vergl. *M. Planck* [c] p. 88 u. f., als die von *A. Sommerfeld*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1057, besonders hervorgehobene Hypothese der endlichen Zustandsbereiche. Dieselbe verteilt die sich auf einen Oszillator beziehende Phasenebene (vergl. c) in elementare elliptische Ringe einer gewissen endlichen Grösse, und setzt die innerhalb dieser Ringe dargestellten Zustände als nicht unterscheidbar an (man fasst dabei die Zeitmittelwerte ins Auge). Diese Ringe sind für diesen Fall als die Mikroelemente, denen die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommt, anzusehen.

Eine Verwertung der von *Sommerfeld* (vergl. die eben zitierte Arbeit) auch auf nicht periodische Bewegungen übertragenen Hypothese des elementaren Wirkungsquantums auf die Probleme der Zustandsgleichung, anders als bei der Betrachtung von Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden (Nr. 57f), liegt nicht vor. Man könnte sich vorstellen, dass bei ganz tiefen Temperaturen die Dauer eines Zusammenstosses soweit verlängert wird, dass dieselbe bei Dichten, bei denen bei höheren Temperaturen der *Avogadro'sche* Zustand verwirklicht ist, gegen die mittlere freie Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Weil experimentelle Ergebnisse, die hierfür einen Beleg geben könnten, bis jetzt aber ausstehen, werden wir diese Möglichkeit weiter nicht berücksichtigen. Auch was die für die Zustandsgleichung in Betracht kommenden Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, werden wir in dieser Nummer an der Gültigkeit des aus den *Hamilton'schen* Gleichungen folgenden *Liouville'schen* Satzes, auf dem der *Boltzmann'sche* Ansatz der gleichen Wahrscheinlichkeit der Mikrokomplexionen beruht, festhalten.

tionsrechnung erhalten wird, definiren wir als das *Permutabilitätsmaass* der Makrokomplexion.

Aus dem Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion ist für ein nach aussen abgeschlossenes System von Molekülen, so *bei gegebener Energie und gegebenem Volumen*, abzuleiten, für welche der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexionen die Wahrscheinlichkeit einen Maximalwert hat. *Boltzmann* setzt nun allgemein an, dass die für diese Makrokomplexion gefundene Verteilung der Moleküle nach den zur Bestimmung der Makrokomplexion dienenden Koordinaten u. s. w. im makroskopischen Sinne einen Gleichgewichtszustand des Molekülsystems bestimmt. Tatsächlich ist es *Boltzmann* für einige spezialisirte Fälle gelungen, mittels der *H-Funktion* (*Boltzmann* [a] § 5) zu beweisen, dass die Stösse der Moleküle, wenn gewisse Bedingungen (der molekularen Ungeordnetheit, vergl. Fussn. 521), auf die wir nicht eingehen können, erfüllt sind, dahin gehen, das System in wahrscheinlichere Zustände überzuführen, wenn es sich noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet.

Weiter lässt sich aus der Verteilung der Moleküle in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, der eine maximale Wahrscheinlichkeit zukommt, die Verteilung der Moleküle im entsprechenden Gleichgewichtszustand je nach einer gewissen Zahl bestimmter Koordinaten, relativer Abstände oder Orientirungen u. s. w. ermitteln, indem man über die übrigen Koordinaten oder Momente integriert. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann weiter so zu führen, dass mit Berücksichtigung der so gefundenen Verteilung der Moleküle im Gleichgewichtszustand die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Die Behandlung in den Nrn. 47, 48, 49 entspricht dieser Darstellung. Wenn wir weiter in diesem Art. von einer Berechnung anführen, dass sie mittels des *Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes* geführt oder zu führen ist, so verstehen wir darunter die oben skizzirte Berechnungsweise.

Die Ableitung der Zustandsgleichung kann aber auch auf direktere Weise bei Umgehung der Virialgleichung geführt werden, indem man von der von *Boltzmann* aufgedeckten Beziehung zwischen der Entropie eines Systems und seiner Zustandswahrscheinlichkeit ausgeht, auf die auch die *Gibbs'sche* Darstellung (vergl. *c*) zurückgeführt werden kann (vergl. *d*). Wir behandeln diese Methoden hier (in *b* und *c*), weil dieselben bei weiterer Ausarbeitung auch zur Lösung der hier betrachteten Probleme der Zustandsgleichung führen können, in einigen ein-

fachen Fällen (vergl. *b* und *c*) in erster Annäherung auch schon geführt haben und bemerken hier nur noch, dass auch die oben angeführten *Boltzmann'schen* Verteilungssätze in der *Boltzmann'schen* Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit enthalten sind. Dementsprechend fassen wir alle in dieser Nummer skizzirten Rechnungen, die im Grunde genommen allgemein durch die Abzählung von gewissen Bedingungen unterliegenden Fällen (Mikrokomplexionen, statistische Phasen vergl. *c*) charakterisirt werden, als zur *statistischen Mechanik* gehörend auf, dabei den Begriff der statistischen Mechanik etwas allgemeiner fassend als dies von *Maxwell* und *Gibbs*, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27, getan ist.

b) Die von *Boltzmann* [a] § 8 und 6 aufgestellte Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit geht dahin, dass die Entropieen verschiedener nicht-individuell-bestimmter Makrokomplexionen, die mittels derselben Grenzen für die Koordinaten u. s. w. (vergl. *a*) charakterisirt sind, mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante den Logarithmen der in *a* definirten Wahrscheinlichkeiten, *W*, derselben, proportional sind.

Für die nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion, die dem Gleichgewichtszustand entspricht und die in *a* als diejenige charakterisirt wurde, welche die grösste Wahrscheinlichkeit *W* hat, ist dann bei gegebener Energie und gegebenem Volumen die so definirte Entropie maximal.

In dem einfachen Fall, in dem die Zahl der Mikrokomplexionen in jeder individuell-bestimmten Makrokomplexion dieselbe ist wie bei der Ableitung der Zustandsgleichung für Moleküle, von denen man die Attraktion und die Ausdehnung vernachlässigt, wird die Entropie bei Fortlassung einer additiven Konstante einfach proportional dem Logarithmus des Permutabilitätsmaasses der Makrokomplexion.

Setzen wir mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante allgemein (für eine Definition von *W*, die der in *a* gegebenen äquivalent ist, vergl. *d*) :

$$S = k_p \ln W, \quad (69)$$

wo $k_p = R_M/N$ (vergl. Fussn. 173 und 174) ⁵¹⁸⁾, so findet man für

518) *M. Planck* [b] p. 162 leitet aus den Messungen der Wärmestrahlung den Wert $k_p = 1,346 \cdot 10^{-16}$ [Erg/1° K] ab, dessen Übereinstimmung mit der von *Perrin*, vergl. Fussn. 174, aus Beobachtungen der *Brown'schen* Bewegung gefundenen Zahl eine quantitative Befestigung der heutigen Anschauungen über

die Entropie in dem Gleichgewichtszustand eines Gases mit Molekülen, von denen man die Ausdehnung und die Attraktion vernachlässigt, eine Funktion von v und T , die mit der aus der thermodynamischen Definition folgenden, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (113), identisch ist.

Mit diesem Ansatz, welchen wir *das Boltzmann'sche Entropieprinzip* nennen werden, hat *Boltzmann* eine Definition der Entropie gegeben, die auch für Zustände, die keine Gleichgewichtszustände sind, geeignet ist.

Die in dieser Weise bei speziellen Voraussetzungen über die Moleküle und deren Kraftwirkungen geführte Berechnung der Entropie S im Gleichgewichtszustand bei gegebener Energie und gegebenem Volumen führt direkt auf die entsprechende fundamentale Zustandsgleichung, aus der sowohl die spezifische Wärme wie auch die thermische Zustandsgleichung unmittelbar folgt.

Mittels der Berechnung von W auf Grund der in a angeführten Definition leitete *Boltzmann* [b] § 61 für ein System harter elastischer Kugeln bei Annahme eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes die Entropie ab und aus dieser auf thermodynamischer Weise den Druck, dabei die Stossfunktion bis zu Φ_{s2} (siehe den Wert Nr. 40b) entwickelnd. *Planck*⁵¹⁹) nennt die Gleichung, welche S als Funktion von U und V (vergl. Nr. 58a) darstellt, die *kanonische Zustandsgleichung*, leitet dieselbe ebenfalls für harte elastische Kugeln und einen *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck in der *Boltzmann'schen* Weise ab und erhält daraus, nur die Glieder erster Ordnung in b/v berücksichtigend,

$$\Phi_s = - \frac{v}{2b_{wA}} \ln \left(1 - \frac{2b_{wA}}{v} \right), \quad (70)$$

welche bis zur genannten Grössenordnung mit Gl. (6) übereinstimmt. Einige weitere Anwendungen dieser Methode zur Ableitung der Zustandsgleichung werden demnächst in Amsterdam Akad. Versl. gegeben werden.

letztere Erscheinungen einerseits, über die Anwendbarkeit des *Boltzmann'schen* Ansatzes Gl. (69) auf die Probleme der Wärmestrahlung andererseits liefert (vergl. Fussn. 173).

519) *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 32 (1908), p. 633.

F. Jüttner, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 856, leitet die kanonische Zustandsgleichung für ein Gas mit attraktions- und ausbreitungslosen Molekülen auf Grund der Relativtheorie ab (vergl. Fussn. 35). Für die zu verwirklichenden Temperaturen fällt das Resultat mit dem der *Newton'schen* Mechanik zusammen. Vergl. weiter *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145, *W. H. Westphal*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 590, *A. Weber*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 695, 974.

c) Die von Boltzmann und von Maxwell gegründete⁵²⁰⁾, besonders von Gibbs [e] ausgearbeitete Darstellung kennzeichnet sich durch die Betrachtung eines Stoffes in einem bestimmten Zustande als eines Individuums aus einer grossen Anzahl von einander unabhängiger Systeme, einer *Gesamtheit von Systemen*. Boltzmann [b] § 26 hatte insbesondere eine unendliche Anzahl mechanischer Systeme, alle von gleicher Natur und denselben Bewegungsgleichungen unterworfen, aber jedes von verschiedenen Anfangswerten ausgehend, die jedoch der Bedingung unterliegen, dass die verschiedenen Systeme alle dieselbe totale Energie haben, der Betrachtung unterzogen. Wenn weiter die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten so ist, dass dieselbe mit der Zeit sich nicht ändert, so hat man eine Gesamtheit, die von Boltzmann [b] p. 89 *Ergode* genannt worden ist. Boltzmann leitete für solche Gesamtheiten gewisse Mittelwertsätze bezüglich der den verschiedenen *Momentoiden* (Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 27) entsprechenden kinetischen Energie (vergl. Nr. 57a) ab, die er dann als gültig ansetzte für Körper, die sich im Wärmegleichgewicht befinden ([b] p. 102).

Gibbs [e] fasst besonders die auch schon von Boltzmann studirten, und von diesem *Holoden* genannten, *kanonischen Gesamtheiten* ins Auge. Bei diesen wird die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$, welche zusammen die *statistische Phase* bestimmen, bei gegebenen *äusseren Koordinaten* (in dem von uns betrachteten Fall, in dem das System durch T und V bestimmt ist, das Volumen) durch die Formel

$$e^{-\frac{\psi_G - \epsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \quad (71)$$

charakterisirt, wo wir in diesen Gibbs'schen Betrachtungen durch ϵ die totale Energie (kinetische + potentielle) des Systems als Funktion von $p_1 \dots p_n$ vorstellen, und θ_G und ψ_G Konstanten für die kanonische Systemgesamtheit sind. Gibbs macht bei dem Studium dieser Gesamtheiten eine ausgiebige Anwendung der Vorstellungen der mehrdimensionalen Geometrie, indem er jede statistische Phase durch einen Punkt in einer $2n$ -dimensionalen Mannigfaltigkeit darstellt. Ein System beschreibt dann bei seiner

520) L. Boltzmann. Wien Sitz.-Ber. 63 (1871), p. 679 = Wiss. Abh. 1, p. 259.
 J. f. d. reine u. angew. Math. 98 (1884), p. 68 = Wiss. Abh. 3, p. 122.
 J. C. Maxwell. Cambridge Phil. Soc. Trans. 12 (1879), p. 547 = Scient. pap. 2, p. 713.

Bewegung eine Bahn in der *Phasenmannigfaltigkeit*. Gl. (71) gibt für jedes Element in der Phasenmannigfaltigkeit die *Phasendichte*. Aus dem *Liouville'schen Satz* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) wird leicht bewiesen, dass die Phasendichte sich mit der Zeit nicht ändert, die Gesamtheit also in *statistischem Gleichgewicht* ist, wenn die Phasendichte als Funktion der Energie allein vorgestellt werden kann, wie das bei der kanonischen Verteilung der Fall ist.

Bei seiner Untersuchung fand *Gibbs*, dass für verschiedene Mittelwerte einer kanonischen Gesamtheit Sätze aufgestellt werden können, die mit den thermodynamischen Sätzen für beliebige Körper vollkommen übereinstimmen. Es sind dann θ_G (*Modul der kanonischen Gesamtheit*), bzw. ψ_G (*statistische freie Energie* \mathfrak{F}_{VTG}) der Temperatur, bzw. freien Energie analog.

Die kanonische Gesamtheit ist dementsprechend als eine Gesamtheit von Systemen *mit gegebenem Volumen und gegebener Temperatur* aufzufassen.

Zu einer mit der Ergode von *Boltzmann* übereinstimmenden Gesamtheit von Systemen gelangt *Gibbs* dadurch, dass er eine Gesamtheit betrachtet, bei der die Systeme in der Phasenmannigfaltigkeit zwischen zwei Flächen ($2n-1$ -dimensionalen Mannigfaltigkeiten), die durch zwei Werte ε' und ε'' für die totale Energie charakterisiert sind, eingeschlossen und da mit konstanter Dichte verteilt sind, und dann die zwei einschliessenden Flächen sich bis zum Zusammenfallen einander nähern lässt. Eine so erhaltene Gesamtheit, die auch in statistischem Gleichgewicht ist, nennt er eine *mikrokanonische*.

*Lorentz*⁵²¹⁾ fügt den *Gibbs'schen* Betrachtungen die Annahme hinzu, jeder Körper, an dem wir einen Gleichgewichtszustand beobachten, habe dieselben messbaren Eigenschaften wie ein beliebig aus einer geeigneten (die Anzahl Freiheitsgrade n jedes Systems sehr gross vorausgesetzt) kanonisch oder mikrokanonisch verteilten Systemgesamtheit herausgegriffenes System [nach *Ornstein*⁵²²⁾: das in einer Systemmenge *am meisten vorkommende* System, genauere Definition siehe ebenda]⁵²³⁾, und gelangt

521) *H. A. Lorentz*. Abhandlungen I, Leipzig und Berlin, 1906, p. 287. Diese Annahme entspricht der *Boltzmann'schen* der molekularen Ungeordnetheit (vergl. a). Vergl. auch *L. Boltzmann* [b] § 35.

522) *L. S. Ornstein*. Diss. Leiden, 1908.

523) Dieses gilt soweit man nicht, wie z. B. Nr. 50, im System die Abweichungen von dem wahrscheinlichsten Zustande studirt. Man hat in diesem Fall anzunehmen, dass die Werte der messbaren Eigenschaften in einem wirklichen System

damit zum Beweise, dass das kanonische Verteilungsgesetz nicht allein die Grundgesetze der Kinetik: das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, sowie das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz für mehratomige Moleküle unter der Wirkung äusserer Kräfte umfasst, sondern auch zum Entropieprinzip der Thermodynamik führt ⁵²⁴).

Die *Gibbs'sche* Methode der statistischen Mechanik wurde von *Ornstein* ⁵²¹) zur Ableitung der Zustandsgleichung angewandt. Diese erfolgt, indem der Druck eines Gases gleich dem Mittelwert des Druckes in einer kanonisch verteilten Menge von aus den Molekülen gebildeten Systemen gesetzt wird, aus

$$p = - \frac{\partial \psi_G}{\partial v}, \text{ wo } e^{-\frac{\psi_G}{\theta_G}} = \int_{\text{alle Phasen.}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dq_n. \quad (72)$$

Er löste dieses Problem 1. bis zu Φ_{s2} (Nr. 40b) in Gl. (25) für vollkommen elastische harte (Nr. 30b) kugelförmige Moleküle mit einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck (Nr. 18a), 2. leitete er b_w und a_w in erster Annäherung ab für ebensolche Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Attraktionskräfte (Nr. 30d), siehe Nr. 47c.

d) Die *Gibbs'sche* Methode (c) führt allgemein für ein System mit sehr viel Freiheitsgraden zu denselben Resultaten wie die *Boltzmann'sche* (a und b). Bei einer kanonischen Gesamtheit solcher Systeme liegt nämlich die überaus grosse Mehrheit derselben zwischen zwei sehr dicht benachbarten Flächen (vergl. c) ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ in der Phasenmannigfaltigkeit, und zwar in diesem Gebiet mit konstanter Dichte verteilt, sodass die Mittelwerte für die kanonische Gesamtheit dieselben werden wie für die entsprechende mikrokanonische (c). Wie *Lorentz* ⁵²⁵) zeigt, ist nun wieder die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit der *Boltzmann'schen* Methode äquivalent. *Lorentz* ⁵²⁶) gewinnt so aus der Theorie der mikrokanonischen Gesamt-

unter gegebenen Bedingungen gleich den Mittelwerten derselben in der entsprechenden Gesamtheit sind.

524) Nach *A. Wassmuth*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 117 (1908), p. 1253, soll der Gleichgewichtssatz für die kinetische Energie zweier sich berührender Systeme, zwischen denen kein Energieübergang stattfindet, auf die kanonische Verteilung führen.

525) *H. A. Lorentz*. Physik. ZS. 11 (1910), p. 1257.

526) Den Vorlesungen des Herrn *Lorentz* entnommen, vergl. *J. W. Gibbs* [e] p. 179. Vergl. auch *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 170, *P. Debije*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 441.

Auch die von *Boltzmann*, vergl. Beibl. 5 (1881), p. 403 = Wiss. Abh. 2,

heiten eine der *Gibbs'schen* Darstellung entlehnte Deutung des der *Boltzmann'schen* Methode zu Grunde liegenden Begriffes der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (eines Makrozustandes, entsprechend einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, vergl. *b* und *a*), indem er

$$W d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} dp_1 \dots dp_n \cdot dq_1 \dots dq_n \quad (73)$$

setzt, wo das Integral das Volumen jenes Teiles der von den Flächen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ begrenzten Schicht der Phasenmannigfaltigkeit darstellt, der Phasen entspricht, die dem betreffenden Zustand unterzuordnen sind.

47. Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte. 3^e Modifikation von *b_w*. *a*) Im Allgemeinen lässt sich, wenn man Nr. 46*a* entsprechend die Voraussetzung fallen lässt, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben, aussagen, dass die Moleküle längs gekrümmter Bahnen zum Stoss gelangen, die Bewegungen in der Nähe von einander beschleunigt sind, und den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46) gemäss [besonders Gl. (68)] kleinere Abstände der Moleküle relativ mehr wahrscheinlich sind. Es sind dann *b_w* und *a_w* im Allgemeinen notwendig als Funktionen von *v* und *T* zu setzen. Ob dieses auch mit *R_w* (vergl. Nr. 18*a*) der Fall ist oder nicht, hängt davon ab, ob man die sich genäherten, bzw. Zentralbahnen um einander beschreibenden Moleküle als Doppel- bzw. mehrfachen Molekülen (Konglomeraten) angehörend auffasst und also das Virial ihrer gegenseitigen Attraktionskräfte in die Zustandsgleichung des Konglomerats, welches dann als ein zusammendrückbares Molekül (Nr. 43) zu betrachten ist, eingehen lässt, oder ob man dabei bleibt, die einfachen Moleküle ins Auge zu fassen und das Attraktionsvirial der obengenannten Moleküle in die Hauptzustandsgleichung

p. 582, stammende, von *Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 187, wieder besonders hervorgehobene Definition der Wahrscheinlichkeit des Zustandes mittels einer *Zeitgesamtheit* führt zu denselben Resultaten wie die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit. Vergl. weiter *P. Hertz*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 225, 537, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 824, *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 809, Jan. 1911, p. 947, Sept. 1911, p. 243, *J. D. van der Waals Jr.*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 185.

Wegen der Frage, ob sich das statistische Gleichgewicht einstellt, vergl. *J. Kroó*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 907, *F. Hasenöhr*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 923.

aufnimmt (vergl. Fussn. 299 und weiter Nr. 49)⁵²⁷). Bei den zu referirenden Arbeiten, welche unter den Gesichtspunkt der Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'sche* und *Boltzmann'sche* Kräfte gebracht werden können, wird die entsprechende Änderung der Zustandsgleichung meistens in eine (oder zwei) dieser Grössen verlegt; dem entspricht die Einteilung unter dieser und den beiden folgenden Nrn. 48 und 49.

b) Es wird für die Verlegung der Änderungen in b_w und a_w besonders dann Grund sein, wenn beim Annähern der Moleküle unter gewissen Verhältnissen für ein Umkreisen eine geringe Wahrscheinlichkeit sich ergibt, für Änderung von R_w , wenn das umgekehrte der Fall ist; dabei geht dann der Fall einer langdauernden Umkreisung langsam in den zusammendrückbarer mehrfacher Moleküle mit veränderlichem b_w über. Geschieht die Umkreisung in der Weise, dass pendelnde Bewegungen der Moleküle gegen einander in den Vordergrund treten, oder zwei Stellen der beiden Moleküle innig verbunden bleiben, so nähert man sich dem Fall chemischer Verbindung⁵²⁸) (vergl. Nr. 49a) und,

527) Man kann in der Analyse behufs Anwendung des Virialsatzes verschiedene Stufen unterscheiden, je nachdem man eventuelle Konglomerate, nur einfache Moleküle, Atome, oder schliesslich die die Atome aufbauenden kleineren Teilchen (Dynamiden oder Elektronen, Nr. 32) den Rechnungen zu Grunde legt. Je nachdem man in dieser Analyse tiefer geht, treten in der Virialgleichung an beiden Seiten neue Glieder auf (Bewegungsenergie der Moleküle im Konglomerat, der Atome im Molekül, ..., Virial der Kräfte zwischen den Molekülen des Konglomerats, der Atome des Moleküls, ...), die stets einander gleich sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61).

528) Aus der Übereinstimmung der Grössenordnung von chemischer Energie und Verdampfungswärme, wie z. B. der molekularen Bildungswärme von H_2O (gasförmig) bei $0^\circ C$: 58100 cal nach *Berthelot* und *Matignon*, Ann. chim. phys. (6) 30 (1893), p. 553, und der molekularen Verdampfungswärme des H_2O bei $0^\circ C$: 10700 cal nach *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 37 (1885), p. 494, kann man schliessen, dass die chemischen Kräfte desselben Ursprungs sind als die Kohäsionskräfte (vergl. *Stark*, Fussn. 308). Andere Beispiele liefert die Vergleichung der Dissoziationswärmen von J_2 und $N_2 O_4$, vergl. *Boltzmann* [b] p. 194, mit ihren Verdampfungswärmen, vergl. *Landolt-Börnstein's* Physik. Chem. Tabellen 3te Aufl., p. 474. Vergl. auch Fussn. 713 für grössere in a_{wab} auftretende *Boltzmann'sche* Kräfte neben zu *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften sich mittelwertlich zusammenfassenden Kräften.

Die Haftprozesse mittels empfindlicher Stellen der Oberfläche hat *Boltzmann* nur auf die Erklärung der chemischen Erscheinungen angewandt, und zwar um das Nicht-zusammenfallen zu Konglomeraten von viel grösserer Komplexität zu erklären, während letzteres bei grösserer Dichte mit der Annahme von empfindlichen Hüllen nicht zu umgehen ist, vergl. *Boltzmann* [b] § 73. Wir haben gemeint, diese Auffassung auf die Molekularkräfte ausdehnen zu dürfen, und fassen also die Molekularkräfte als durch *Boltzmann'sche* Haftprozesse bedingt auf, welche mit den Haftprozessen, die

wenn die Erscheinung zu gleicher Zeit an verschiedenen Seiten des Moleküls auftritt und sich auf mehrere benachbarte Moleküle zugleich erstreckt, der Wirkungen, welche die vielleicht sperrige Struktur des festen Zustandes zur Folge haben (vergl. Nr. 32a) und in letzterem Zustand bei sehr tiefen Temperaturen nach dem *Planck-Einstein*'schen Gesetz (Nr. 74c) die Teile eines ganzen Körpers wie zu einem einzigen Atom vereinen. In dem Falle, dass sich in dieser Weise schon im Flüssigkeitszustand Andeutungen des festen Zustandes bemerkbar machen, wird die Ausführung der Rechnung zeigen, dass unter den Prozessen, welche die Kompressibilität beherrschen, langsam solche in den Vordergrund treten, welche zu gleicher Zeit eine Formelastizität bedingen. Fassen wir jetzt wieder das Fluidgebiet im Allgemeinen ins Auge, so können sich bei verschiedenen Verhältnissen die Bedingungen für das Auftreten oder Vorherrschen von Umkreisung in verschiedenem Maasse bei verschiedener Komplexität der Konglomerate (Nr. 34d) entwickeln und es können folglich in verschiedenen Zustandsgebieten in verschiedenen Verhältnissen Änderungen von a_w , b_w und R_w bedingt werden.

Die Anzahl und die Art der Umkreisungen und der Zusammenhaltungen⁵²⁹⁾ stehen ganz unter dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn dieses, wo nötig, auch für Prozesse, bei denen die Gleichungen der Mechanik nicht mehr gelten (vergl. Fussn. 406 und 517) verallgemeinert gedacht ist. Nur dieses Verteilungsgesetz kann darüber entscheiden ob man in a_w , b_w oder R_w die Hauptänderung zu verlegen hat. Wenn wir also R_w eine Änderung zuschreiben, so schliesst dies ein, dass angenommen wird, dass die Ausrechnung auf Grund dieses Gesetzes⁵³⁰⁾ in irgend einer Weise eine Bevorzugung von Umkreisen oder Zusammenhaften ergeben würde. Das *Boltzmann*'sche Gesetz lässt jedenfalls die Möglichkeit offen, dass

in der chemischen Bindung zur Äusserung kommen, identischen Ursprungs sind. Diese Auffassung, die also den Angriffspunkt der Molekularkräfte in die Valenzstellen und etwaigen denselben analogen Stellen lokalisiert, geht weiter als die von *E.* und *M. Bose*, ZS. physik. Chem. 69 (1909), p. 52, welche den Angriffspunkt der Molekularkräfte zwar in den einzelnen Atomen des Moleküls lokalisiert, aber dieselben in Bezug auf die Atome wieder als den *Boltzmann-van der Waals*'schen Kräften analog auffasst. In der Litteratur finden wir ausser in letztgenannter Arbeit nur die Zurückführung auf vom Molekül ausgehende *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte, welche also eine Krafthülle um das ganze Molekül herum voraussetzen, erwähnt.

529) Dies gilt sogar von dem Aufbau des Moleküls aus den Atomen zufolge der zwischen denselben wirkenden und von den Molekularkräften nicht grundsätzlich verschiedenen Kräften.

530) Vergl. *L. S. Ornstein*, Fussn. 522, p. 74.

in gewissen Gebieten entweder a_w , b_w , oder R_w mit seiner Änderung in den Vordergrund tritt, sowie auch dass die Änderungen von den drei Grössen oder von zweien einander in der Weise heben, dass man mit der Annahme, dass eine von diesen oder zwei oder alle drei konstant sind, auskommt. Aus dem hier etwas ausführlicher erörterten Ergebnis der statistischen Mechanik, dass b_w und a_w , und bei Annahme von Konglomeratenbildung auch R_w , zugleich vom *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetze beherrscht werden, beruht auch unsere in Nr. 5a ausgesprochene Ansicht, dass empirisch gelungene Ansätze sich durch Ausrechnung auf Grund der statistischen Mechanik erklären lassen werden; insbesondere auch, dass wir die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes innerhalb weiter Grenzen erklären durch die Ähnlichkeit von Mittelwerten innerhalb gewisser Gebiete (Nr. 31).

c) Wir gehen jetzt von dem allgemeinen Bilde über zu den Fällen, in welchen die Rechnung auf Grund der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte geführt oder versucht oder durch empirische Ansätze vorweggenommen ist und betrachten zuerst den Vorgang, wenn Umkreisungen, obgleich dieselben in gewisser Zahl wohl nach dem *Boltzmann'schen* Gesetz anwesend sein werden, nicht in den Vordergrund treten.

Schon *Lorentz* ⁵³¹⁾ hatte den Umstand, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht mit andern Molekülen gleichmässig gefüllt angenommen werden kann und demgemäss die anziehenden Kräfte sich im Innern des Gases nicht in jedem Augenblick heben, in Betracht gezogen und darauf hingewiesen, dass dieser Umstand nicht nur auf die Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. Nr. 48), sondern auch auf das repulsive Virial einen Einfluss ⁵³²⁾ haben muss.

531) *H. A. Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1884), p. 135 = Abhandlungen I, p. 121.

532) *Sutherland* ²⁷⁹⁾ war der erste, der diesen berechnete, indem er die Vergrösserung der Stosszahl durch die Attraktionskräfte in Betracht zog und dabei annahm, dass die gegenseitigen Beschleunigungen eine grössere mittlere Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Stoss und so auch eine entsprechende Vergrösserung des Stossvirials bedingen. Er findet (vergl. Fussn. 278)

$$\phi_s = 1 + \left(1 + c_s T^{-1}\right)^{3/2} \frac{b_s}{v - b_s}. \quad (74)$$

Reinganum [a] wandte dazu das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz [in der Form von Gl. (68)] an und erhielt mit dem Kraftgesetz $Kr - q$ wo $q > 4$ (vergl. Nr. 48d) eine Zustandsgleichung, welche er in die *Jäger'sche* (Wien. Sitz.-Ber. [2a] 105 (1896), p. 15) Form

Für das Virial der Stosskräfte bei geringen Dichten findet *Reinganum* ⁵³³⁾ mit Hilfe des *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetzes (Nr. 46a) einen Wert, der zu der Stossfunktion (Nr. 30b)

$$\phi_s = 1 + \frac{b_R}{v} e^{\frac{c_B}{T}}, \quad (77)$$

führt, wo wir c_B die *Boltzmann*'sche Konstante nennen werden, sodass

$$pv = RT + \frac{RT b_R e^{\frac{c_B}{T}} - a(T)}{v}, \quad (78)$$

in welcher Formel $a(T)$ aus dem Virial der anziehenden Kräfte zu berechnen ist (Nr. 48f). Die Ersetzung der einfachen Stossfunktion der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstantem b_w durch diese neue *Reinganum*'sche, welche auf (vergl. Nr. 36)

$$B = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - \frac{a(T)}{RT}, \quad \mathfrak{B} = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - f(t) \quad (79)$$

und
$$b_w = b_R e^{\frac{c_B}{T}} \quad (80)$$

führt, lässt auf eine Änderung der für die Reibung in Betracht kom-

$$\left(p + \frac{a_J}{v^2}\right) (v - b_J)^4 = RTv^3 \quad (75)$$

bringt unter Einführung komplizierter Funktionen von Temperatur und Volumen a_J und b_J (dasselbst p. 102). Nach der Prüfung von *D. Berthelot* [a] stimmt diese Gleichung nicht mit den Beobachtungen bei etwa $t = 0,5$, und ebenfalls nicht bei hohen Drucken.

Bei dieser ersten *Reinganum*'schen Berechnung (vergl. weiter im Text und Fussn. 533), wie bei der *Sutherland*'schen, wurde noch eine Vergrößerung der mittleren kinetischen Energie durch die Beschleunigungen vor dem Stoss angenommen. Nach den *Boltzmann*'schen und den *Gibbs*'schen Betrachtungen (Nr. 46a und c) aber wird das mittlere Geschwindigkeitsquadrat auch durch innere Kräfte nicht geändert, und bedingt dieser Umstand also keine Vergrößerung des Stossvirials. Es ist deshalb der Exponent $\frac{3}{2}$ in Gl. (74) als nicht richtig zu betrachten, wie aus Vergleichung mit Gl. (77), die für genügend hohe T übergeht in

$$\phi_s = 1 + \left(1 + c_B T^{-1}\right) \frac{b_R}{v}, \quad (76)$$

hervorgeht (der Unterschied im Nenner ist, weil von zweiter Ordnung in b/v , hier nicht wesentlich).

Reinganum nahm seine erste Berechnung teilweise zurück, [b]. Vergl. *J. J. van Laar* [b] p. 212.

533) *M. Reinganum* [c] und *Ann. d. Phys.* (4) 6 (1901), p. 549.

menden Dimension der Moleküle schliessen, die mit den Beobachtungen über die Änderung der aus der Reibung sich ergebenden mittleren Weglänge mit der Temperatur recht gut verträglich ist⁵³⁴). *Reinganum* hat bei den Berechnungen, welche dies zeigten, c_B für verschiedene Stoffe nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gewählt, welches sich auch in den Koeffizienten der inneren Reibung bestätigt (vergl. Nr. 29b).

Dieselbe Gleichung (78) erhielt *Ornstein* (Nr. 46c) nach der *Gibbs'schen* Methode der statistischen Mechanik.

d) Die angeführten Ergebnisse der Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte sind noch nur in wenigen Fällen mit Beobachtungsergebnissen verglichen. *De Langen*⁵¹⁶) kombinierte die Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und⁵³⁵) Φ_{s_2} aus Gl. (44), indem er c_B der inneren Reibung entlehnte, und weiter mit Gl. (86) aus Nr. 48 und fand dann einen zu kleinen Wert für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, sodass er die sich für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ ergebende Formel in empirischer Weise abändern musste, um Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen zu erhalten. Auch die Kombination von der Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und Gl. (47) und weiter mit (86) aus Nr. 48 stimmt nicht für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. *Braak*⁵³⁶) leitete aus den von *Kamerlingh Onnes* und ihm bestimmten Wasserstoffisothermen³⁵⁴) Werte von b_w ab, die sich an Gl. (79) erst anpassen lassen, wenn dabei c_B von dem aus Reibungsexperimenten hervorgegangenen Werte verschieden angenommen wird.

Jedenfalls wäre es unbefriedigend (siehe auch Nr. 47a), wenn man bei der Annahme harter Moleküle und der Voraussetzung, dass Konglomerate nur nebenbei vorkommen, die Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften nur bei der Berechnung des Stossvirials, nicht aber bei der Berechnung des Attraktionsvirials berücksichtigen würde.

48. Berücksichtigung des Aufbaus des Kohäsionsdruckes aus Boltzmann-van der Waals'schen Kräften bei Konglomeratenbildung. Modifikation von α_w . a) Für das Attraktionsvirial wird die Annahme

534) *M. Reinganum* [d], [e].

535) In wiefern dieses erlaubt ist, würde erst eine nähere Berechnung des zweiten Stosskoeffizienten Φ_{s_2} auf Grund des *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetzes bei *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften ergeben (vergl. Nr. 52).

536) *C. Braak*. Diss. Leiden 1908.

Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte (Nr. 30d) oder, bei weiterer Analyse, *Boltzmann'scher* Kräfte (vergl. Fussn. 528), im Allgemeinen auf verwickeltere Volum- und Temperaturfunktionen führen, wie es auch durch die experimentellen Ergebnisse von Nr. 45 verlangt wird.

b) Nur in besonderen Fällen wird für diese (vergl. Nr. 47b) auch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz auf ein nahezu konstantes a_w führen; ein solcher Fall ist der, dass das Kräftepotential (vergl. Nr. 34d), von dem Zentrum des Moleküls aus gerechnet, ausserhalb des von b_w bestimmten Volumens des Moleküls sich zuerst nicht sehr schnell ändert, und die Moleküle in so geringen Abstand von einander gebracht sind, dass über den Weg, den eines derselben zwischen den benachbarten ablegt, die Änderungen dieses Potentials nur gering sind⁵³⁷).

c) Als Grundlage einer Theorie der Kohäsionskräfte, die für den allgemeinen Fall nötig ist, wird man wohl die Annahme elektrischer Wirkungen zu bevorzugen haben, deren Vorteile in Nr. 31 (vergl. auch Nr. 32) besprochen sind.

Aus den Berechnungen von *van der Waals Jr.*⁵³⁸), der das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) auf die Richtung der als elektrische Bipole gedachten Moleküle anwendet, lässt sich auf eine Temperaturabhängigkeit des Attraktionsvirials schliessen⁵³⁹). Man erhält dafür eine unendliche Reihe mit T^{-1} im ersten Glied, wenn das elektrische Moment des Bipols konstant angenommen wird. *Rayleigh*⁵⁴⁰) kommt zu einem ähnlichen Schluss aus allgemeinen Dimensionsbetrachtungen. Dass man so zu einer von empirischer Seite wiederholt (vergl. Fussn. 543) eingeführten Temperaturabhängigkeit des a_w kommt (vergl. e), gibt jener Annahme eine wichtige Stütze. Auch für die Erklärung des Einflusses tiefer Temperaturen auf die Abweichungen von der Ähnlichkeit scheint diese Annahme wichtig.

d) Ist man in dieser Richtung noch wenig über allgemeine Gesichtspunkte hinausgekommen, und ist für die Darstellung von a_w kein fester

537) Bei denselben Stoffen in geringer Dichte wird aber wieder das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz ein veränderliches a_w bedingen (vergl. f).

538) *J. D. van der Waals Jr.* Amsterdam Akad. Versl. Mai 1900, p. 46, Juni, Okt. 1908, p. 130, 391.

539) Vergl. Fussn. 317. *Reinganum* [e] hatte die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung einfachheitshalber als gleich gerichtet angenommen [vergl. Fussn. 823 und *Nagaoka* Fussn. 305; vergl. auch *M. Reinganum*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 670].

540) *Rayleigh*. Phil. Mag. (6) 9 (1905), p. 494. Vergl. *S. H. Burbury*, Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 33.

Halt gewonnen, so haben die verschiedenen Versuche, welche gemacht worden sind, um aus den experimentellen Daten ein bestimmtes Abstandsgesetz für die als *van der Waals'sche* oder *Boltzmann-van der Waals'sche* Kraft aufgefasste Molekularattraktion abzuleiten, bis jetzt noch weniger Erfolg gehabt. Es ist dabei hauptsächlich nur zum Ausdruck gebracht, dass, damit sämtliche Eigenschaften der Phase von der Masse derselben unabhängig werden (die Dimensionen gross gegen die molekularen vorausgesetzt, Nr. 1a), das Attraktionsgesetz eine genügend schnelle Abnahme bei zunehmendem Abstand aufweisen muss. Dieses wird erreicht, wenn man, wie *van der Waals* ²⁹²), das Potential $P_w = -f r^{-1} e^{-\frac{r}{L}}$ setzt. Bei $F = Kr^{-q}$ muss dazu ⁵⁴¹) $q > 4$ sein. Die Annahme von elektrischen Bipolen, deren Richtung durch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz beherrscht wird (vergl. c), genügt ebenfalls jener Forderung ⁵⁴²).

541) Vergl. *M. Reinganum* [a] p. 69 und Fussn. 532.

542) Dagegen nicht die von *P. Bohl*, Ann. Phys. Chem. 36 (1889), p. 334, *B. Galitzine*, ZS. physik. Chem. 4 (1889), p. 417, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 781, befürwortete Kraftfunktion $F = Kr^{-2}$. *G. Bakker*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 207, meint, dass die dieser Kraftfunktion anhaftende Schwierigkeit durch die Anordnung der Moleküle rings um das anziehende Molekül nach dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz gehoben wird; dieses wird jedenfalls bei grosser Dichte oder bei hoher Temperatur nicht der Fall sein. *J. E. Mills*, J. phys. chem. 6 (1902), p. 209; 8 (1904), p. 383, 593; 9 (1905), p. 402; 10 (1906), p. 1; 11 (1907), p. 132, 594; 13 (1909), p. 512; 15 (1911), p. 417, J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), p. 1099, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 629; 22 (1911), p. 84, schliesst aus $\lambda_1: (\rho_{\text{liq}}^{1/\beta} - \rho_{\text{vap}}^{1/\beta}) = \text{konst.}$ (vergl. Fussn. 1060) ebenfalls auf $F = Kr^{-2}$. Um dann aber die spezifische Energie unabhängig von der totalen Masse zu bekommen, muss er eine nicht näher bestimmte Schirmwirkung der Moleküle für die Molekularattraktion annehmen, von der er dann wieder den Einfluss auf die Energie nicht in Betracht zieht.

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 22 (1886), p. 81; (5) 35 (1893), p. 211, schliesst daraus, dass er aus den *Joule-Kelvin'schen* Experimenten (Nr. 90) die Energieänderung, aus den *Ramsay* und *Young'schen* Bestimmungen das Attraktionsvirial, $-v \phi_e(v)$ (Nr. 42a), proportional v^{-1} findet, auf $q = 4$, wobei Abweichungen von $\phi_e(v)$ proportional v^{-2} einem Glied r^{-6} zugeschrieben werden. Es gibt aber jedes Attraktionsgesetz, in dem ein Glied r^{-q} vorkommt, für das nicht $q > 4$, zu der obengenannten Schwierigkeit Anlass, dass der Einfluss weiter entfernter Massen auf die Energie nicht verschwindet [vergl. die Hypothese von *Sutherland* zur Vermeidung dieser Schwierigkeit Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 251]. Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135; 153 (1911), p. 851, *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 19 (1910), p. 783; 20 (1910), p. 665, 905; 21 (1911), p. 83, 325, 535; 22 (1911), p. 355, 566; *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179 (vergl. Fussn. 512).

In verschiedenen dieser Arbeiten wird bei der Berechnung der inneren Arbeit bei Expansion eines Gases oder einer Flüssigkeit aus einem bestimmten Abstands-

Bei den Versuchen, die man gemacht hat, um für den fluiden Zustand ein Abstandsgesetz für die als *van der Waals'sche* oder *Boltzmann-van der Waals'sche* aufgefasste Molekularkräfte aufzustellen, hat man die Frage, ob, was für den fluiden Zustand abgeleitet wurde, auch für den festen Zustand (vergl. Nr. 74) passt, bis jetzt nur ausnahmsweise (vergl. Fussn. 539 und 823) gestellt.

e) Die Vorschläge zur Modifikation von a_w sind in der Hauptsache nur empirisch begründet. *Clausius* ⁵⁴³) hat in Anschluss an allgemeine Überlegungen über Konglomeratenbildung als empirische Darstellung

$$a_w = a_c \left(1 + \frac{\beta_c}{v} \right)^{-2} \theta_c \text{ und für CO}_2 \theta_c = \frac{1}{T} \quad (81)$$

gewählt. *Sarrau* ⁵⁴⁴) hat $\theta_c = e^{-rT}$ gesetzt und *van der Waals*, um eine weniger starke Zunahme von a_w bei niedriger Temperatur zu bekommen und zugleich das Gesetz der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck zu bringen (bei $\beta_c = 0$),

$$\theta_c = e^{-\frac{T_k - T}{T_k}} \quad (82)$$

gesetzt für die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte die Abstandsänderung je zweier aufeinander wirkender Kraftzentren gleich der Änderung der linearen Dimension bei gleichförmiger Volumenänderung angenommen und also von dem Einfluss der molekularen Bewegung abgesehen; dieses wird aber bei *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften, und besonders bei *Boltzmann'schen* Kräften nicht erlaubt sein.

543) *R. Clausius*. Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337. Vergl. Fussn. 945 und 1010. Vergl. auch Fussn. 553. Diese Zustandsgleichung wurde zur Darstellung ihrer Isothermenbestimmungen angenommen von *J. P. Kuenen* [a], *H. C. Schamhardt*, Fussn. 324, *C. Dorsman*, ebenda (vergl. Fussn. 494). Für das Gebiet ihrer Messungen kann mittels derselben eine ziemlich gute Übereinstimmung erhalten werden, ausserhalb desselben aber nicht (vergl. weiter die Prüfung *Berthelot's* [a]). Wie *Reinganum* [f] p. 1013 bemerkt, gibt Gl. (81) $\partial^2 p / \partial T^2 < 0$ für jedes v (vergl. Nr. 42b), und a_R zugleich mit v abnehmend, aber kein Minimum (vergl. Nr. 45a).

Ein Vorläufer der *Clausius'schen* Modifikation ist die Zustandsgleichung von *Rankine*, $pv = RT - \frac{a}{Tv}$, siehe *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 337, und die mit derselben in erster Annäherung übereinstimmenden von *Joule* und *Thomson* [London Phil. Trans. 152 (1862), p. 579]. Dieselbe gibt aber nicht den kritischen Punkt und nicht die Flüssigkeit. Vergl. auch die Ableitung einer nicht weiter geprüften Zustandsgleichung aus den Ergebnissen der *Joule-Kelvin'schen* Experimente (Nr. 90) und $\gamma_{pA} = \text{konst.}$ (Nr. 54, 55, 56): *M. Planck*, [a] p. 132.

544) *E. Sarrau*. Paris C. R. 101 (1885), p. 941 u. s. w.; 110 (1890), p. 880. Von *Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1359, setzt dabei $\beta_c = 0$.

Später suchte Clausius⁵⁴⁵) eine bessere Annäherung zu erhalten, indem er setzte $\theta_c = AT^{1-n} - BT$, Battelli⁵⁴⁶) endlich $\theta_c = mT^{-\mu} - nT^\nu$. (83)

Was den Faktor $\left(1 + \frac{\beta_c}{v}\right)^{-2}$ betrifft, wird angegeben, dass die Ausführung der Berechnungen⁵⁴⁷) für bestimmte Kraftgesetze vielmehr auf $\left(1 - \frac{\beta}{v}\right)^{-2}$ führt⁵⁴⁸). Schiller⁵⁴⁹) findet

$$a_w = a_0 \frac{1 + \mu p}{T \left(1 + \frac{\beta}{v}\right)^2} \text{ (bei } b_w = \gamma T) \quad (84)$$

geeignet, um die E. Natanson'schen⁵⁵⁰) Versuche über den Joule-Kelvin-Effekt (Nr. 90) wiederzugeben⁵⁵¹). Aus der eingehenden Prüfung D. Berthelot's [a], welche sich speziell auf die Linien $pv = \text{minimum}$ bei $T = \text{konst.}$, $pv = RT$ ⁵⁵²), und die besonderen Linien für den Joule-Kelvin-Effekt (Nr. 90) bezieht, folgt aber, dass sämtliche Modifi-

545) R. Clausius. Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279 und 692.

546) A. Battelli. Ann. chim. phys. (6) 25 (1892), p. 38 u.s.w. bis (7) 9 (1896), p. 409.

547) Vergl. auch J. B. Goebel, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471; 49 (1904), p. 129. Die Möglichkeit die Molekülanziehung auf gewisse den zusammentretenden Atomen zuzuschreibende Parameter zurückzuführen, vergl. J. B. Goebel, ZS. physik. Chem. 50 (1905), p. 238, würde die Annahme der Wesensgleichheit der Boltzmann-van der Waals'schen und Boltzmann'schen Kräfte (vergl. Nr. 31 und Fussn. 528) stützen. Diese Zurückführung fällt weiter ausserhalb des Rahmens dieses Art.

548) O. Tumlirz, Wien Sitz.-Ber. [2a] 111 (1902), p. 524, findet aus seinen Rechnungen auf Grund der Füllung des Attraktionsraumes mit diskreten Molekülen

$$a_w = K \left(1 - \sqrt[3]{\frac{bT^2}{4\sqrt{2}v^2}}\right), \text{ mit einem der Prüfung an den Experimentalergeb-$$

nissen für CS₂ entnommenem K: für $T > 273^\circ$: $\frac{A-B(T-273)^2}{T^{0,3}}$, für $T < 273^\circ$: $\frac{A}{T^{0,3}}$.

Für die Behauptung von Tumlirz: die Stabilitätsbedingungen führen bei Annahme der van der Waals'schen Form für den Kohäsionsdruck auf einen Widerspruch mit der Gleichheit des Druckes in koexistenten Phasen, vergl. Fussn. 688.

549) N. Schiller. Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149.

550) E. Natanson. Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502.

551) D. Berthelot, Paris C. R. 130 (1900), p. 69 u. 713, kam empirisch auf

$$a_w = \frac{a}{1 + 2l \frac{b}{v} + m \frac{b^2}{v^2}}. \text{ Dieterici, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685, setzte}$$

$$a_w = av^{1/3} \text{ (vergl. auch Fussn. 590).}$$

552) A. Batschinski, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 307, nennt diese Zustände orthometrische, und findet die Linie im p, T -Diagramm für Äthyläther gerade. Für die Linie $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$ vergl. H. C. Schamhardt, Diss. Amsterdam 1908, p. 62 u. f.

kationen für quantitative Darstellung des Sachverhaltes unbrauchbar sind ⁵⁵³⁾ ⁵⁵⁴⁾).

f) Es sind nur noch wenig Berechnungen des Einflusses, den die Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum nach den in Nr. 46 angeführten Prinzipien auf das Attraktionsvirial hat, durchgeführt.

Wir erwähnen erst die *Smoluchowski'schen* ⁵⁵⁵⁾ Rechnungen über die *Schwarmbildung* (vergl. auch Nr. 50), bei denen die von den Prinzipien der statistischen Mechanik beherrschten zufälligen Unterschiede der Dichte in den Wirkungssphären der verschiedenen Moleküle bei Annahme *van der Waals'scher* Kräfte berücksichtigt werden. Er kommt zu der Form

$$a_w = a_0 \left[1 + \frac{b_{SM}}{\rho + \varepsilon \rho^2 + \xi \rho^3 - \gamma \rho^2 T^{-1}} \right], \quad (85)$$

wo b_{SM} , ε , ξ , γ Konstanten sind.

Die explizite Ausführung der Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. auch Fussn. 562) bei Berücksichtigung der Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der als *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte aufgefassten Attraktionskräfte nach Nr. 46 ist bis jetzt auf kleine Dichten beschränkt geblieben. Dieselben könnten an den Koeffizienten \mathfrak{B} der mittleren reduzierten empirischen Zustandsgleichung geprüft werden. *Rein-ganum* ⁵⁵³⁾ findet für kleine Dichten mit dem Kraftgesetz Kr^{-a} mit $q > 4$ (vergl. d und Fussn. 532) das Attraktionsvirial $\frac{a(T)}{v}$ [Gl. (78)] mit

$$a(T) = \frac{R b_R c_B (q-1)}{q-4} \left\{ 1 + \frac{q-4}{2q-5} \frac{c_B}{T} + \frac{(q-4) c_B^2}{21(3q-6) T^2} + \frac{(q-4) c_B^3}{31(4q-7) T^3} + \dots \right\}. \quad (86)$$

Ornstein ⁵⁵⁶⁾ behandelt dieses Problem nach der *Gibbs'schen* Methode

553) Für Gl. (81) schon von *D. J. Korteweg*, *Ann. Phys. Chem.* 12 (1881), p. 135, nachgewiesen.

554) Eine auf Grund der Untersuchung von a_R (Nr. 45) aufgestellte Zustandsgleichung gibt *G. Vogel*, Fussn. 513.

555) *M. von Smoluchowski*. *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 626. *S. H. Burbury*, *Phil. Mag.* (6) 2 (1901), p. 403, deutete die Notwendigkeit, die Schwarmbildung zu berücksichtigen, an. Die Form von *Boltzmann* und *Mache* (Nr. 49b) ist formell eine Änderung von a_w bei ungeändertem R_w .

556) *L. S. Ornstein*. *Diss. Leiden* 1908, p. 73.

der statistischen Mechanik und kommt zu einem gleichen Resultat (vergl. Nr. 46c und 47c). Es wäre interessant zu wissen, in wie weit die Rechnungen von *Reinganum* über die Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase (vergl. Nr. 44b) eine Stütze für die von ihm abgeleitete Temperaturfunktion geben. Vergl. weiter Nr. 47d.

Von *van der Waals*⁵⁵⁷⁾ wird (vergl. Nr. 45b) der Einfluss der Konglomeratenbildung, dem er auch durch eine Modifikation von R_w (vergl. Nr. 47b), also eine *Scheinassoziation*, Rechnung trägt (Nr. 49), in a_w berücksichtigt, indem

$$a_w = a_{w0} \{1 - (1 - k_a) x\}^2 \quad (87)$$

gesetzt wird, wo $k_a < 1$, wahrscheinlich unweit von 0,5, und x die relative Zahl der als einfach gezählten Moleküle, die zu komplexen Molekülen zusammengetreten sind (vergl. Nr. 49c), vorstellt. Dies entspricht der Annahme, dass a_w durch Aneinanderlagerung der Moleküle vermindert wird, indem die zu einander gekehrten Teile der Moleküle nicht oder nur abgeschwächt nach aussen zur Wirkung kommen, z. B. dadurch, dass dieselben dem Auftreten von Haftprozessen (vergl. Nr. 31b) mit anderen Molekülen nicht zugänglich sind.

49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stossfunktion. Modifikation von R_w . a) Wir kommen jetzt zu den Fällen (vergl. Nr. 47a und b), in denen das *Boltzmannsche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn man die Rechnung durchführen könnte, lehren würde, dass bei dem Zusammentreffen zwei Moleküle relativ häufig einige Zeit nahezu geschlossene Bahnen um einander beschreiben, bzw. eines in der Nähe eines anderen verbleibt, sodass sie als ein Doppelmolekül (vergl. Nr. 35), oder dass verschiedene Moleküle während kurzer Zeit einander äusserst nahe sind, sodass sie als mehrfache Moleküle aufgefasst werden können. Es ist besonders Grund vorhanden, vorübergehende Konglomeratenbildung ins Auge zu fassen, wenn in dem mittleren zur Wirkung kommenden Attraktionspotential rund um ein Molekül, das im Allgemeinen als aus verschiedenen Teilen bestehend aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 31c), der

557) *J. D. van der Waals*, Fussn. 421. In [e] Okt. 1910 beweist derselbe, dass die Annahme eines Kohäsionsdruckes gleich $\frac{a}{v^\mu}$ mit konstanten a und μ nicht die richtige Form für a_{vR} (Nr. 45b) gibt.

den *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften zuzuschreibende Teil überwiegt. Man könnte diesen Fällen die *van der Waals'sche* Scheinassoziation zuordnen, während bei dem Überwiegen des zweiten Teiles des Anziehungspotentials, jenes der *Boltzmann'schen* Kräfte, von der zu den chemischen Wirkungen übergehenden (vergl. Nr. 47b) Assoziation⁵⁵⁸) zu sprechen wäre⁵⁵⁹).

b) Man kann diese Doppel- oder mehrfachen Moleküle (vergl. a) als einem in Dissoziation begriffenen Stoff angehörend betrachten und die nach der Berechnung auf dieser Grundlage augenblicklich anwesende Zahl derselben bei der Angabe von R_w für den jetzt als Gemisch (vergl. Abschn. IVb) aufgefassten Stoff berücksichtigen⁵⁶⁰). In dieser Weise kam *Natanson*⁵⁶¹) zu der Gleichung

$$pv = RT \left(1 - \frac{a_{\text{NAT}} T e^{\frac{m_{\text{NAT}}}{T}}}{v} + \frac{b_{\text{NAT}}}{T v^2} \right) \quad (88)$$

für nicht sehr grosse Dichten. Für grössere wäre dieselbe durch sehr komplizierte Glieder zu ergänzen. Sie stimmt aber auch bei niedrigen Drucken nicht recht gut.

Zu der Form $p = RT (v - b_{\text{BM}})^{-1} - A_{\text{BM}} (v - b_{\text{BM}})^{-2}$ gelangten bei kleinen Dichten *Boltzmann* und *Mache*⁵⁶²), und zwar setzen sie mit Vernachlässigung der Quasiverkleinerung (Nr. 30b) $b_{\text{BM}} = \text{konst.}$; die Gleichung gibt dann aber nicht nur keinen kritischen Punkt, sondern auch keine Flüssigkeit; um diese zu erhalten, muss dann die Bildung von Konglomeraten, welche auf höhere Potenzen von $(v - b_{\text{BM}})^{-1}$ führen, angenommen werden⁵⁶³).

558) Vergl. für diese Nr. 35c und Fussn. 351.

559) Weil aber jedenfalls die Quasiverkleinerung (Nr. 40) in Rechnung gezogen werden soll, so gehen *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1907), p. 349, vergl. Fussn. 381, der jede Abweichung von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w auf Rechnung der Assoziation schreibt, und *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 579, besonders 64 (1908), p. 709, der dasselbe für die Abweichung, welche K_4 von $\frac{8}{3}$ zeigt (Nr. 41a), tut [vergl. *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 11 (1908), p. 267, 276], zu weit, wenn sie aus jenen Abweichungen den zwingenden Schluss ziehen wollen, dass jede Flüssigkeit als polymerisirt angesehen werden soll (vergl. Nr. 35b).

560) Vergl. *Drucker*, Nr. 51a.

561) *L. Natanson*. Diss. Dorpat 1887; Ann. Phys. Chem. 33 (1888), p. 683.

562) *Boltzmann* und *Mache*. Cambridge Trans. Phil. Soc. 18 (1899), p. 91 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 654.

563) Von *G. Jäger*, Wien. Sitz.-Ber. 101 (1892), p. 925, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31, wird angenommen, dass der Flüssigkeitszustand einfach durch

c) *Van der Waals*⁵⁶⁴) und *Swart*⁵⁶⁵) haben die als Dissoziationsproblem gefasste Bestimmung der Zahl von Komplexen von zwei Molekülen allgemeiner behandelt für den Fall, dass man die weiteren Kräfte zu einem Kohäsionsdruck zusammenfassen kann und die Moleküle harte (Nr. 30b) sind. Die gefundene Lösung ist für kleine Dichten wohl anwendbar.

In Ausführung der *van der Waals*'schen Anschauungen über die Scheinassoziatioon (vergl. Nr. 48f und 23) behandelt *van Rij*⁵⁶⁶) dasselbe Problem weiter. Merkwürdig ist, dass in Übereinstimmung mit *van der Waals*⁵⁶⁷) aus vorliegenden Bestimmungen der Grenzlinie und aus den *Amagat*'schen Isothermen für CO₂ Bildung von Konglomeraten aus mehr als zwei Molekülen zugleich gefunden wird.

Bei der weiteren Entwicklung der Zustandsgleichung auf Grund dieser Anschauungen, bei der a_w nach Gl. (87) und

$$R_w = R_{w0} \left\{ 1 - \frac{n-1}{n} x \right\} \quad (89)$$

angesetzt werden, und nach Nr. 69c eine Beziehung zwischen x (vergl. Nr. 48f) und v und T abgeleitet wird, findet *van der Waals*⁵⁶⁸)

Zusammenballen der Moleküle mittels *Boltzmann*'scher Kräfte entsteht, sodass die Zahl der komplexen Moleküle jedesmal mit $pv_M = R_{JM} (1 + \alpha t)$ und die mittlere Geschwindigkeit u_J derselben mit $M_J u_J^2 = Mu^2$ aus M und u im *Avogadro*'schen Zustand gefunden werden. Diese Vorstellung von übereinander rollenden, tropfenartigen [*H. Mache*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 110 (1901), p. 176; 111 (1902), p. 382] Kugelhäufen von Hunderten Molekülen ist wohl zuerst von *de Heen* [Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 27 (1894), p. 885] ausgedacht. Anknüpfung an eine weiter ausgearbeitete Theorie besteht nicht. In *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl., Leipzig 1906, p. 711, kommt *Jäger* durch Betrachtung der Änderung von R_w infolge von Komplexbildung und Einführung von b_w zur *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung. Für eine besondere Zustandsgleichung für Flüssigkeiten vergl. Fussn 587.

564) *J. D. van der Waals* [b] p. 29.

565) *A. J. Swart*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 120. Diss. Amsterdam 1890.

566) *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 85.

567) Siehe bei *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 82.

568) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910 p. 78. Vergl. weiter [e] Okt. 1910, p. 549, März, April 1911, p. 1310, 1458. Dabei wird vorläufig der Einfluss der Konglomeratenbildung auf b_w nicht mit in Betracht gezogen. *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 367, verlegt dagegen jenen Einfluss in R_w und b_w und lässt a_w ungeändert. Dabei nimmt er in der Umgegend des kritischen Punktes die Konglomerate als aus 2 bis 3 Molekülen bestehend an (vergl. Fussn. 569). Vergl. Fussn. 1043.

(vergl. auch Fussn. 463) sogar die Zahl der zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle grösser als sieben (vergl. Nr. 86a)⁵⁶⁹⁾.

50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. a) Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt Liquid-Gas die von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschten Dichteunterschiede (Schwambildung Nr. 48f), der bis ∞ ansteigenden Zusammendrückbarkeit der Substanz wegen, besonders hervortreten, ist zu erwarten, dass bei der Entwicklung der Zustandsgleichung für die Umgebung des kritischen Punktes nach jenen Prinzipien Glieder auftreten werden, die mit der grossen Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes zusammenhängen. Diese Glieder werden wahrscheinlich durch die Art der Abweichung der Zusammendrückbarkeit in dem kritischen Gebiet (∞ im kritischen Punkt und von diesem aus, soweit sie das realisierbare homogene Gebiet betrifft, allseitig schnell abfallend) für dasselbe eine besondere Bedeutung erlangen, während sie für benachbarte Gebiete nicht mehr in Betracht kommen. Während eine allmähliche Verschiebung oder Verzerrung, die sich durch das ganze Diagramm durchzieht, wie z. B. eine kontinuierliche Änderung von a_w , b_w oder R_w , sich experimentell nicht besonders zeigen würde, werden die betreffenden Glieder in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes demgemäss zum Schluss führen können, dass die Eigenschaften in diesem Gebiet in beobachtbarer Weise abweichen von den Eigenschaften, die man durch Interpolation zwischen Zuständen, die um den kritischen herumliegen, aber weiter von ihm entfernt bleiben, erwarten sollte⁵⁷⁰⁾.

b) In der Tat scheint nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁷¹⁾ aus den vorliegenden genauesten Messungen in der Nähe des kritischen

569) Es könnten diese aus mehreren Molekülen bestehenden Konglomerate, die vielleicht sperrige Struktur haben, den Übergang in den festen Aggregatzustand vorbereiten und schliesslich (vergl. Nr. 47b) bewirken, während die an bestimmte empfindliche Stellen (*Boltzmann* [b] Abschn. VI) gebundene, im Gegensatz zu der oben behandelten als chemisch zu betrachtende Assoziation (Nr. 35) dagegen in Konglomeratenbildung aus nur wenigen (z. B. zwei) Molekülen bestehen könnte.

570) Dieser Fall würde z. B. eintreten, wenn die betreffenden Glieder eine Form hätten wie

$$p_{st} = - \left\{ m_{10} (v-v_k) + m_{01} (T-T_k) \dots \right\} e^{-n_{20} (v-v_k)^2 - n_{02} (T-T_k)^2}$$

571) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 404a (1908).

Punktes hervorzugehen, dass dieser Schluss von den Tatsachen bestätigt wird. Man hat dann zu unterscheiden zwischen der von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten (vergl. Fussn. 84) *Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*⁵⁷²⁾ und der Zustandsgleichung, die z.B. nach Nr. 36 aus Isothermenbestimmungen, die den kritischen Punkt umfassen, aber sich nicht zu dicht demselben nähern, abgeleitet wird, und die von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁷⁴⁾ die *spezielle ungestörte Zustandsgleichung* genannt wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden ist dann die *Störungsfunktion in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*⁵⁷³⁾.

Dass eine solche Störungsfunktion vermutlich existiert, wurde abgeleitet aus:

α. dem Unterschied der aus der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) berechneten kritischen Daten und den experimentellen⁵⁷⁴⁾;

572) Es wird dabei vorausgesetzt, dass die einkomponentige Substanz in thermodynamischem Gleichgewicht ist und keinen andern äussern Kräften als dem äussern Druck unterliegt (vergl. Nr. 1a), sodass Einflüsse, wie die von Temperaturunterschieden, von kleinen Quantitäten Beimischung und besonders von nicht gleichgewichtsmässiger Verteilung derselben (vergl. Fussn. 239), von Gravitation [*Gouy*, Paris C. R. 115 (1892), p. 720, 116 (1893), p. 1289, *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), *W. H. Keesom* [a] p. 51, *G. H. Fabius*, Diss. Leiden 1908, p. 86, bei Anwesenheit einer geringen Quantität Beimischung Fussn. 728], von Kapillarität, von Adsorption der Gefässwände, eliminiert oder berücksichtigt sind (vergl. *van der Waals* [e] Juni 1903, p. 106).

573) Von experimenteller Seite treten noch Störungen, die verursacht sein können durch Beimischungen, die chemisch eine eigene Existenz führen können, welche zu entfernen es aber nicht möglich gewesen ist, und welche immer in bestimmten Quantitäten auftreten, in die Störungsfunktion ein, so lange die Natur und die Quantität dieser Beimischungen nicht bekannt sind (vergl. weiter Leiden Comm. Nr. 104a, p. 5).

574) *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907), p. 5, berechneten aus der speziellen empirischen reduzierten Zustandsgleichung für CO_2 (Fussn. 368) nach Gl. (10) für den kritischen Punkt in dieser ungestörten Zustandsgleichung:

$$t_{k.\text{ungest.}} = 1,010595, \quad v_{k.\text{ungest.}} = 1,0379, \quad p_{k.\text{ungest.}} = 1,06566.$$

Die beträchtliche Verschiebung des kritischen Punktes, welche man hier findet, wird von einer relativ geringen Neigungsveränderung der Isothermen in diesem Gebiete hervorgerufen.

Eine derartige Abweichung im Isothermendiagramm zeigte sich schon *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 74 (1901), p. 15, vergl. auch *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 330 und für die *Keesom'schen* CO_2 -Isothermen Leiden Comm. Nr. 104a (1908), p. 6. Es ist indessen die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass eine Störung, wie sie hier hervortritt, dadurch bedingt sein könnte, dass die empirische Zustands-

50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. 795

β . der Ungleichheit, welche die genauesten bis jetzt vorliegenden Messungen ergeben zwischen K_5 und K_6 (Nr. 41a), wenn K_5 aus Isothermbestimmungen oberhalb T_k , K_6 aus der Dampfspannungskurve abgeleitet wird ⁵⁷⁵); während

γ) in den Dampfspannungskurven, und vielleicht auch in dem Sättigungsvolumen, für CO_2 und CH_3Cl einige $\frac{1}{10}^\circ$ unter T_k Andeutungen einer Störung vorliegen ⁵⁷⁶).

Aus dem unter β gefundenen folgt, dass man mittels der *Planck*-schen Beziehung (Nr. 41a)

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v_k} \right]_{T_k} = \left[\frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \right]_{T_k} \quad (90)$$

ein anderes v_k ableitet als mittels des Gesetzes der geraden Mittellinie aus den Volumina der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes gefunden wird. Wir werden das erstere ⁵⁷⁷) v_{ks} , das letztere v_{kd} nennen,

gleichung mit der beschränkten Zahl Virialkoeffizienten von Nr. 36 nicht im Stande sei, den von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes zu folgen.

575) Aus den Messungen für CO_2 von *Amagat* folgt: $K_{5d} = 7,3$, $K_6 = 6,5$ [*W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 9], aus denen von *Keesom* [a]: $K_{5d} = 7,12$, $K_6 = 6,71$ (Leiden Comm. Nr. 104a, p. 7). Einen gleichartigen Unterschied fanden *Brinkman*, Diss. Amsterdam 1904, für CO_2 und CH_3Cl , und *Mills*, J. phys. chem 8 (1904), p. 594, 635, vergl. 9 (1905), p. 402, für Äthyläther (Messungen von *Ramsay* und *Young*), Isopentan und normales Pentan (*Young*). Es liegt hier jedenfalls ein Verhalten vor, das auf eine Störung in der Zustandsgleichung, sie möge den in *a* erwähnten Dichteunterschieden zuzuschreiben sein oder nicht, hinweist. Vergl. auch Fussn. 577. Die Messungen an Argon, *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118a (1910), p. 6, scheinen anzudeuten, dass für diesen Stoff der Unterschied zwischen K_{5d} und K_6 kleiner ist.

576) Siehe weiter Leiden Comm. Nr. 104a. Aus der Vergleichung der Messungen von *Keesom* mit denen von *Kamerlingh Onnes* und *Fabius* an CO_2 würde z. B. eine Krümmung des *Cailletet*- und *Mathias*'schen Durchmessers (Nr. 85) in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes hervorgehen (vergl. die eben zitierte Arbeit, p. 10). Dieses findet eine weitere experimentelle Bestätigung durch die Beobachtungen an SO_2 von *E. Cardoso*, Paris C. R. 153 (1911), p. 257. Dagegen ist hervorzuheben, dass aus den sehr sorgfältigen Messungen von *Young* an Isopentan eine Störung, wie unter γ erwähnt (vergl. aber Fussn. 575), nicht hervorgeht.

577) Dieses wurde von *Keesom* [a] als kritisches Reduktionsvolumen (vergl. Nr. 38b) der Vergleichung von binären Gemischen mit einem einkomponentigen Stoff nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände zu Grunde gelegt, um dadurch den Einfluss der durch β angezeigten Störung, die bei Gemischen im Faltenpunkt, also in einem nur ausnahmsweise (Nr. 67b) mit dem kritischen Punkt des einkomponentigen Stoffes korrespondierenden Zustände zu erwarten ist, zu elimi-

und dementsprechend z. B. $K_{5s} = K_6$ und K_{5d} , K_{4s} und K_{4d} (vergl. Fussn. 453) unterscheiden.

Wie für K_{4d} und K_6 (Nr. 41a und b) für verschiedene Stoffe verschiedene Werte gefunden werden, so wird auch die Störungsfunktion für verschiedene Stoffe verschieden sein⁵⁷⁵), und dürfte diese sowie auch die verschiedenen Werte von $T_{0\text{MEY}}$ und $v_{0\text{MEY}}$ (vergl. Nr. 38a und Fussn. 386) in Beziehung stehen zu den entsprechenden Werten von f_{wk} (Nr. 83, 84).

c) Eine in der Nähe des kritischen Punktes auftretende Erscheinung ist die zuerst von *Avenarius*⁵⁷⁸) erwähnte *kritische Opaleszenz*. Von den vorliegenden Erklärungsversuchen für die dadurch angezeigten Dichteunterschiede von *Konowalow*⁵⁷⁹) (Kondensation um Kerne, vergl. Fussn. 937), *Donnan*⁵⁸⁰) (Bildung von kleinen Flüssigkeitstropfen, weil diese noch eine positive Oberflächenspannung haben sollten bei

niren. Dabei wurde angenommen, dass für den einkomponentigen Stoff die Störung in p_k und T_k in erster Annäherung zu vernachlässigen sei. Die weitere Untersuchung der Störungsfunktion soll hierüber näheres lehren.

578) *M. Avenarius*. Ann. Phys. Chem. 151 (1874), p. 306. Vergl. weiter für einkomponentige Stoffe: *A. Nadeschdin*, *Exner's Repertorium* 23 (1887), p. 633; *M. Altschul*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 579; *K. v. Wesendonck*, Naturw. Rundschau 9 (1894), p. 209, 22 (1907), p. 145, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 262; *W. Ramsay*, ZS. physik. Chem. 14 (1894), p. 486; *P. Villard*, Ann. chim. phys. (7) 10 (1897), p. 408; *W. H. Keesom* [a] p. 51; *M. W. Travers* und *F. L. Usher*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 247; *S. Young*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 262; *H. Kamerlingh Onnes* und *G. H. Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907); *F. B. Young*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793; *E. Cardoso*, J. chim. phys. 9 (1911), p. 769. Die von *Bradley*, *Browne* und *Hale*, Phys. Rev. 19 (1904), p. 258, 26 (1908), p. 470, studierte Erscheinung wird wohl Temperaturunterschieden zuzuschreiben sein, die durch Dichteschwingungen hervorgerufen werden.

579) *D. Konowalow*. Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 360. Diese Arbeit betrifft zwar die Opaleszenz in Flüssigkeitsgemischen nahe am kritischen Trennungspunkt (Nr. 68a), zu bemerken ist aber, dass das Verhalten hier, sowie beim Faltenpunkt der Gas-Liquid-Falte (Nr. 67) für binäre Gemische, dasselbe ist als bei einkomponentigen Stoffen beim kritischen Punkt Gas-Liquid. Vergl. hierüber, sowie auch über ternäre Gemische, weiter *S. v. Wroblewski*, Ann. Phys. Chem. 26 (1885), p. 144; *J. P. Kuenen* [a] p. 375, Diss. Leiden 1892, p. 21; *W. H. Keesom* [a] p. 57; *F. Guthrie*, Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 30, 497, 504; *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 26 (1898), p. 433; 63 (1908), p. 54, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (*Bredig's* Handbuch der angewandten physikalischen Chemie Bd. 7) Leipzig 1907, p. 76; *J. Friedländer*, ZS. physik. Chem. 38 (1901), p. 385; *W. Ostwald* [c] p. 684; *F. A. H. Schreinemakers*, ZS. physik. Chem. 29 (1890), p. 585; *J. Timmermans*, ZS. physik. Chem. 58 (1907), p. 129, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1910; *W. v. Lepkowski*, ZS. physik. Chem. 75 (1910), p. 608.

580) *F. G. Donnan*. Chem. News 90 (1904), p. 139. Vergl. Fussn. 582.

Temperaturen, bei denen grössere Tropfen nicht mehr stabil sind), und von *Smoluchowski*⁵⁸¹⁾ [durch die Wärmebewegung bedingte, von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschte Dichteunterschiede, vergl. a)], wird der letzte durch die spektrophotometrischen Messungen von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁸²⁾ als wahrscheinlich richtig hervorgehoben⁵⁸³⁾.

d) Es bleibt noch übrig, wenn möglich aus der Annahme der *Smoluchowski'schen* Dichteunterschiede (c), welche durch die grosse Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes (a) besonders in den Vordergrund treten, eine Störungsfunktion abzuleiten und zu untersuchen, ob die in *b* α, β, γ , erwähnten Abweichungen dieser Störungsfunktion unterzubringen und so mit der in *c* behandelten Opaleszenz in Zusammenhang zu bringen sind⁵⁸⁴⁾.

581) *M. v. Smoluchowski*. Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205. Einen ersten Versuch zur kinetischen Erklärung der kritischen Opaleszenz gab *Küster*, Lehrbuch der physik. Chemie, p. 1907 (zitirt nach *F. B. Young*, Fussn. 578).

582) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 104b (1908). Die Intensität des zerstreuten Lichtes wird (mit Ausnahme eines unmittelbar an T_k heranliegenden Gebietes) mit $T - T_k$ annähernd umgekehrt proportional gefunden (vergl. auch die Messungen von *F. B. Young*, Fussn. 578); es folgt hieraus die mittlere Dichteabweichung annähernd umgekehrt proportional $(T - T_k)^{1/2}$, was mit der *Smoluchowski'schen* Annahme stimmt. Dieselbe Beziehung prüfte *Wo. Ostwald*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 848, für Flüssigkeitsgemische in der Nähe des kritischen Trennungspunktes. Ebenfalls fanden *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* bei einer vorläufigen Messung des Absolutwertes der Intensität des zerstreuten Lichtes, wenigstens der Grössenordnung nach, Übereinstimmung. Dazu wurde die absolute Intensität des zerstreuten Lichtes auf Grund jener Annahme abgeleitet von *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 104b (1908), p. 27 Fussn. 1, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591 [dabei wurde der in letzter Arbeit p. 598 Fussn. 2 erörterten neuen Berechnung die *Perrin'sche* Zahl $N = 7,05 \cdot 10^{23}$, Physik. ZS. 11 (1910), p. 461, zu Grunde gelegt, vergl. die neuere von *Perrin* gegebene Zahl Fussn. 173]. Eine andere Ableitung gab *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1275. Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, dass die *Donnan'schen* Tröpfchen sich auf denselben Grund wie die *Smoluchowski'schen* Dichteunterschiede zurückführen lassen, und dass daher die Ausarbeitung der *Donnan'schen* Hypothese zu denselben quantitativen Verhältnissen führen sollte [vergl. *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 54; *K. v. Wesendonck*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 483].

583) Es dürfte diese Erscheinung, deren weitere experimentelle und theoretische Untersuchung erwünscht ist, vergl. *W. H. Keesom*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591, eine sehr anschauliche Befestigung der Ansichten über die molekulare Bewegung (vergl. Fussn. 173) darstellen.

584) Auf Grund dieser Dichteunterschiede reiht *Wo. Ostwald*⁵⁸²⁾ die ein-komponentigen Stoffe in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas in der Klasse der *Isodispersoide* ein.

Nach *K. v. Wesendonck*, Fussn. 578 und 582, soll der Übergang vom heterogenen zum homogenen Gleichgewicht, wenn bei konstanter kritischer Dichte die

51. **Andre Formen der Zustandsgleichung.** *a*) Die vorigen Nummern haben uns für die Zustandsgleichung schon auf Beispiele einer Reihe, von der nur einige Glieder berücksichtigt werden, geführt (vergl. Nr. **40b**, **46c**, **47c**, **48f**, **49b**). Zu dieser Form, und sich am nächsten an *Natanson* (vergl. Nr. **49b**) anschliessend, gehört die von *Drucker*⁵⁸⁵) gegebene Gleichung, die als eine Entwicklung von p/RT in eine Reihe nach v^{-1} (vergl. Nr. **36**) aufgefasst werden kann.

b) *Sutherland*⁵⁸⁶) lässt den Gedanken, dass eine einzelne Gleichung den Flüssigkeits- und den Gaszustand umfassen soll (vergl. Nr. **23**), fallen und gibt für die Bezirke $v > v_k$, v angenähert $= v_k$, $v < v_k$, eine *suprakritische*, *circumkritische* und *infrakritische* Gleichung, erstens für elementare, zweitens für mehr komplizierte Stoffe, dann für Äthylen noch wieder eine Intermediärform an. Es ist ganz gut denkbar, dass in einem Gebiete Funktionen praktisch Null werden, die in einem anderen Gebiete die Eigenschaften beherrschen (vergl. Nr. **47b**), oder dass, auch bei Identität des Mechanismus, die z. B. durch dieselben Differentialgleichungen ausgedrückt wäre, in verschiedenen Gebieten die Integrale durch verschiedene Funktionen dargestellt werden⁵⁸⁷). Solche Gleichungen müssen dann an den Grenzen kontinuierlich sich anschliessen lassen, da sie sonst zu Resultaten führen, die schon qualitativ unrichtig sind. Die Gleichungen von *Sutherland* genügen dieser Forderung nicht; dieselben bieten also nur die Möglichkeit eines empirischen Anschlusses, wenn man sich mit den Rechnungen innerhalb eines bestimmten Gebietes hält, und stehen in dieser Beziehung schon in der Darstellung von p hinter den empirischen von Nr. **36** zurück⁵⁸⁸).

Was hier von den *Sutherland*'schen Gleichungen gesagt ist, dürfte von den empirischen Änderungen, so z. B. von a_w (Nr. **48e**), im Allgemeinen behauptet werden. Wenn nur richtige Darstellung, aber über das

kritische Temperatur überschritten wird, nicht schroff, sondern kontinuierlich stattfinden. In der Tat könnten die die Opaleszenz hervorrufenden Dichteunterschiede hierzu führen. Jedenfalls ist aber der diesen Übergang darstellende *Wesendonck*'sche *Nebelzustand* auf ein Temperaturintervall, das nach *Kamerlingh Onnes* und *Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), p. 18, kleiner als 0,002 Grad ist, beschränkt.

585) *K. Drucker*. ZS. physik. Chem. 68 (1909), p. 616.

586) *W. Sutherland*. Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211.

587) Auch *G. Jäger* leitet, siehe *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 716, für den Flüssigkeitszustand eine besondere Gleichung ab (vergl. Fussn. 563). Vergl. *G. Tammann*, Fussn. 420, für das Gebiet hoher Drucke.

588) So auch die von *A. Keindorf*, Die Zustandsgleichung der Dämpfe, Flüssigkeiten und Gase, Leipzig 1906.

ganze Gebiet der Beobachtungen, verlangt wird, möchten die andren Gleichungen, welche vorgeschlagen sind, alle zurückstehen hinter den mittleren empirischen Gleichungen von Nr. 36, die auch den *van der Waals'schen* Grundgedanken der Identität des flüssigen und gasförmigen Zustandes (Nr. 23) und das Gesetz der korrespondirenden Zustände zum Ausdruck bringen, und deren quantitative Richtigkeit so weit reicht wie letzteres Gesetz selbst⁵⁸⁹⁾ 590). Die erwähnten Gleichungen von Nr. 36 sind aber andererseits, wo es auf Verständnis der Zustandsgleichung ankommt, jeder Gleichung unterlegen, welche, sie möge denn quantitativ unrichtig sein, aus bestimmten, wenn auch (Nr. 5a) mit weitgehender Vereinfachung der Wirklichkeit gewählten Voraussetzungen streng abgeleitet ist⁵⁹¹⁾.

52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung. Die öfters grossen Abweichungen, welche zwischen streng abgeleiteten Gleichungen (vergl. Nr. 51b Schluss) und den die Beobachtungen zusammenfassenden empirischen Gleichungen bestehen bleiben, werden unablässig dazu auffordern, neue scharf formulirte Voraussetzungen auszudenken, welche geeignet sind, zu theoretischen Gleichungen zu führen, die in besserer Übereinstimmung mit den empirischen sind als die jetzigen. Man wird bei der Behandlung derselben, das Beispiel von *van*

589) Eine Formel [*Amagat*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 353], welche die Eigenschaften der Kohlensäure innerhalb des Gebietes der Versuche von *Amagat* darstellt, enthält 10 Konstanten, ist aber der Form nach für Rechnungen weniger leicht zu handhaben als die von Nr. 36.

590) Erwähnt seien noch die Gleichungen von *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 703, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 51, welche letztere als nicht genügend von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 10, erwiesen ist [vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 222 u. f.]. Vergl. auch *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. Weiter *Berthelot* Paris C. R. 130 (1900), p. 118 mit $b_w = b_{wk} [1 + 0,3 (t - 1)]$ und p. 565 mit $b_w = b_{wk} \cdot e^{0,475 (t-1) + 0,300 (t-1)^2}$ für das Flüssigkeitsgebiet bis $p = 20 \text{ pk}$.

Vergl. *J. E. Verschaefelt*, Leiden Comm. Nr. 55 (1900), und später allgemeiner, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 650, für die Nähe des kritischen Punktes.

Siehe auch *Walter*, die Durchdringlichkeit zweier Moleküle, Ann. Phys. Chem. 16 (1882), p. 500. *Ch. Antoine*, Paris C. R. 110 (1890), p. 632, 112 (1891), p. 284. *Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 310. Für das assoziierte Wasser noch *Starkweather*, Sill. J. (4) 7 (1899), p. 129.

Für *Weinstein* sei auf dessen Lehrbuch, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901—1908, verwiesen.

591) Vergl. *Boltzmann's* Bemerkungen über die Notwendigkeit, die Rechnungen auf Grund bestimmter Vorstellungen exakt durchzuführen, *Boltzmann* [b] p. 4.

der Waals befolgend, der einmal die Quasiverkleinerung, ein anderes Mal die Scheinassoziation, ein anderes Mal die Kompressibilität des Moleküls für sich behandelt, jedesmal wohl nur einen Umstand in Rechnung ziehen. Verschiedene derartige Probleme gehen aus der Darstellung der vorigen Nummern naturgemäss hervor und wurden teilweise schon ausdrücklich angedeutet.

Als eine Aufgabe, die in dieser Hinsicht zunächst in Betracht kommen dürfte, wäre die theoretische Behandlung der zweiten Annäherung in der Zustandsgleichung mittels der *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) für harte kugelförmige Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte, welche Behandlung zur Kenntnis des dritten Virialkoeffizienten nach diesen Voraussetzungen führen würde (vergl. Nr. 47d, besonders Fussn. 535, Nr. 48f), hervorzuheben. Es können dann die Messungen bei nicht zu kleiner Dichte (für CO_2 z. B. bei etwa 4—20 Atm und gewöhnlicher Temperatur, vergl. Nr. 45c und Nr. 44b) zur Prüfung der Voraussetzungen herangezogen werden⁵⁹²).

Auf demselben Gebiet wäre noch bei der ersten Annäherung die Beziehung zur inneren Reibung auf derselben Grundlage durchzumustern, weiter der Einfluss einer ellipsoidischen Form der Moleküle, sowie der eines verschiedenen Verhaltens der Potentialhalbwertsstrecken (Nr. 34d) mit der Temperatur nachzuspüren.

Andererseits wäre es erwünscht, die Theorie der *van der Waals'schen* Grössen a_w (Nr. 48c) und b_w (Fussn. 337, Nr. 43) sowie R_w (Nr. 49) auf Grund der elektrischen Theorie (Nr. 32) mit Berücksichtigung der Konglomeratenbildung weiter auszuführen und mit dem Experiment zu vergleichen⁵⁹³).

Schliesslich dürfte der Einfluss der Temperatur auf die Energie von Vibratorbewegungen, welche die Kompressibilität der Moleküle entsprechend den verschiedenen inneren Freiheitsgraden derselben zur Folge haben, in Betracht gezogen und durch Deviationsfunktionen in Anschluss an die Theorie der spezifischen Wärme (Nr. 57) zum Ausdruck gebracht werden.

592) Es bekommen dadurch Experimente in diesem Gebiet, die nach Nr. 36 Tafel I nur spärlich vorliegen, eine erhöhte Bedeutung.

593) Die Berechnung des besondern Einflusses der Schwarmbildung, die vielleicht zu der Störungsfunktion in der Nähe des kritischen Punktes führen könnte (Nr. 50d), erscheint schon als ein nach den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) zu behandelndes Korrekptionsproblem der ungestörten Zustandsgleichung.

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hilfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt⁵⁹⁴), die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der p, V, T -Fläche, andererseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir U entlang einer isometrischen Linie $V = V_0$ gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann (T_0 ein bestimmter Wert von T):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.

(γ_{V_0} der Wert von γ_V für V_0 , also eine reine Temperaturfunktion), welches Integral immer (bei unserer Annahme sogar auch für labile Zustände) ausgeführt werden kann.

Eine Vereinfachung gibt die nähere Bestimmung, dass das Volumen V_0 in den *Avogadro'schen* Zustand gelegt wird. γ_{V_0} wird dann γ_{v_A} , dessen Wert aus Nr. 54a hervorgeht.

In ähnlicher Weise wird gefunden :

$$S_{TV_0} = S_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{V_0}}{T} dT, \quad S = S_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (92)$$

und sind auch \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} für jeden Zustand zu berechnen (vergl. Nr. 58a).

b) Gleiche Werte der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 10) für verschiedene Zustände werden vereint durch die *Isenergen*, U (oder \mathfrak{F}_{SV}) = konst., die *Isentropen*, S = konst., (auch *Adiabaten*, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, genannt), die *Isodynamen* \mathfrak{F}_{VT} = konst.⁵⁹⁵, die *Isopotentialen*, \mathfrak{F}_{pT} = konst., und die *Isenthalpen*, \mathfrak{F}_{Sp} = konst.⁵⁹⁶ 597).

Die durch diese Gleichungen dargestellten Linien finden bei der graphischen Behandlung verschiedener Prozesse Verwendung (vergl. Nr. 63, 64, 89, 90).

c) Für Gemische ist nach dem *Gibbs'schen* Satze⁵⁹⁸, dass für Gase im *Avogadro'schen* Zustand, die bei der Mischung in diesem Zustande keine Wärmewirkung zeigen, U und S sich additiv zusammensetzen aus den betreffenden Werten, die für die Komponenten gelten würden, wenn jede in der im Gemisch vorhandenen Quantität bei T_0 in dem vom Gemisch eingenommenen Volumen allein anwesend wäre,

$$U_{T_0v_0A} = 0 \text{ unabhängig von } x, y \dots \quad (93)$$

und

$$S_{T_0v_0AM} = -R_M \{x \ln x + y \ln y + \dots\} \quad (94)$$

zu setzen (vergl. Nr. 1c), wobei $U_{aT_0v_0A} = U_{bT_0v_0A} = 0$ und $S_{aT_0v_0A} = S_{bT_0v_0A} = 0$ angenommen werden (vergl. Nr. 66b) und v_{0A} bedeutet,

595) *Isodynamen* werden auch wohl die Linien gleicher Energie genannt. Es dürfte zu empfehlen sein, diesen Namen für die Linien gleicher freier Energie zu reservieren.

596) *J. W. Gibbs* [a] p. 311. Der Name *Isenthalpe* wurde von *Kamerlingh Onnes* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 670).

597) Für diese Linien auf der Energiefläche vergl. Nr. 63c.

598) *J. W. Gibbs* [c] p. 218. Vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

dass v_0 im *Avogadro'schen* Zustande genommen wird. Es ist dementsprechend für dieselben in Gl. (91) und (92) γ_{v_0} für V_0 im *Avogadro'schen* Zustand Nr. 54e zu entlehnen und Gl. (92) mit dem Beitrag Gl. (94) zu addiren.

54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf γ_v und κ im *Avogadro'schen* Zustand mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von γ_V und γ_p mit Hilfe des S, T - und des $S, \log T$ -Diagramms. γ_v für Gemische im *Avogadro'schen* Zustand. a) Die in den Formeln von Nr. 53 einzuführende Grösse γ_{vA} sowie den Wert von κ im *Avogadro'schen* Zustand, κ_A , findet man, wenn experimentelle Bestimmungen von $\gamma_V^{(cal)}$, $\gamma_p^{(cal)}$ oder κ ⁵⁹⁹) vorliegen, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und

$$\gamma_p^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v_\Theta}\right)_T}$$

$$\gamma_{pA}^{(cal)} = \gamma_p^{(cal)} + \frac{J_\gamma T}{M} \int_{p_A}^p \left(\frac{\partial^2 v_\Theta}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (95)$$

$$\gamma_{vA}^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \int_{v_A}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv_\Theta \quad 600),$$

mit welchen man auch verschiedene experimentelle Werte auf einander zurückführen kann.

599) Nur die *mittleren spezifischen Wärmen* $\frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \gamma_v^{(cal)} dT = \gamma_v^{(cal)}$ und

$\frac{T_1 - T_2}{p}$ ebenso $\gamma_p^{(cal)}$ und κ sind der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich. Die spezifische Wärme wird bisweilen auch Wärmekapazität genannt (vergl. Fussn. 30).

600) Nach den Gl. (100), (93) und (92) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, unseren Bestimmungen über die Einheiten (Einh., besonders Einh. d.) $J_\gamma = \left(\frac{1,01321}{0,999973} \times 10^6 \text{ } \Theta_M\right) J^{-1} = 542,2$, welche wir die *Mayer'sche Zahl* nennen werden (vergl. Einh. a, Fussn. 23, und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2 mit $J = 4,188 \times 10^7$ nach Fussn. 28). $M(\kappa_A - 1)\gamma_{vA}^{(cal)} = \alpha_A J_\gamma$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (111)] gibt eine Kontrollbeziehung zwischen Gasdichte, Molekulargewicht und absoluter Temperatur einerseits und γ_{vA} , κ_A , J (spezifische Wärme des Wassers in absolutem Maass, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2) andererseits. p_A , bzw. v_A in Gl. (95) bezeichnen irgend einen Druck, bzw. ein Volumen im *Avogadro'schen* Zustande.

Hat man die spezielle empirische Zustandsgleichung (Nr. 36) für den betrachteten Stoff, so lassen sich die Rechnungen alle genau ausführen (vergl. Fussn. 604). Die graphische Behandlung bekannter Isothermen ⁶⁰¹) leistet dasselbe, ist aber nicht so scharf als diese Rechnungen. Ist das spezielle Zustandspolynom noch nicht aufgestellt, so ermöglicht die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 36) die ange-näherten Rechnungen bei normalen Stoffen ⁶⁰²).

b) Die Rechnungen vereinfachen sich sehr, wenn die Dichten so klein sind, dass von der empirischen Zustandsgleichung nach Nr. 36 nur noch das zweite und dritte Glied mitgenommen zu werden brauchen. Dieselben decken sich dann mit den für Gase von nahezu normaler Dichte aufgestellten Rechnungen von *Leduc* ⁶⁰³). Im Falle von Gasen von nahezu normaler Dichte werden die Korrekturen so klein ⁶⁰⁴), dass dieselben nicht grösser als die Unsicherheiten in der Bestimmung von γ_{vA} sind ⁶⁰⁵), sodass man annähernd einfach $\gamma_{vA} = \gamma_{v(p=1)}$, $\gamma_{pA} = \gamma_{p(p=1)}$ setzen darf.

c) Über die Abweichung des Wertes von $\gamma_v - \gamma_{vA}$ vom Wert Null, der z. B. nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w zu erwarten wäre, haben wir schon Nr. 42 gehandelt.

Ein Bild von den Änderungen von γ_p ⁶⁰⁶) nach den in *a* ge-

601) *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 321. *M. Margules*, Über die spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1385, wendet die *Andrews'schen* Isothermen an. *Amagat*, Paris C. R. 121 (1895), p. 863; 122 (1896), p. 66, 120; 130 (1900), p. 1443, seine eigene Beobachtungen *Witkowski*, Fussn. 607, ebenso. *M. Reinganum* [f] p. 1016, die *Young'schen* Isothermen von Isopentan. *A. Wigand*, Marburg Sitz.-Ber. Febr. 1907, prüfte direkt Gl. (93) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, an den Messungen von *Lussana* (Fussn. 621).

602) Um γ_{vA} , γ_{pA} oder κ_A zu berechnen, wenn die Beobachtungen von γ_v , γ_p und κ nach $\frac{1}{v}$ oder p entwickelt gegeben sind, braucht man nur auf $\frac{1}{v} = 0$ oder $p = 0$ zu extrapolieren (vergl. Fussn. 621 und 625).

603) *A. Leduc* [b] pp. 27—46, vergl. Nr. 44b. Weiter Paris C. R. 153 (1911), p. 51.

604) Dieselben finden sich angegeben bei *Leduc*, vergl. Fussn. 603. Siehe auch *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. Für CO_2 bei 0° C und 1 Atm weicht $\gamma_p - \gamma_v$ nach Gl. (37) + 3,6% von dem Wert im *Avogadro'schen* Zustand ab.

605) Vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 22 (1906), p. 115.

606) Die Kenntnis derselben ist wichtig für die Behandlung des adiabatisch isenthalpischen Prozesses (Nr. 90). *M. Planck* [a] p. 131, leitet umgekehrt aus letzterem eine Differentialgleichung für γ_p ab.

gegebenen Formeln gibt unter der Voraussetzung von $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ (Nr. 55) Fig. 19 607) 608) 609).

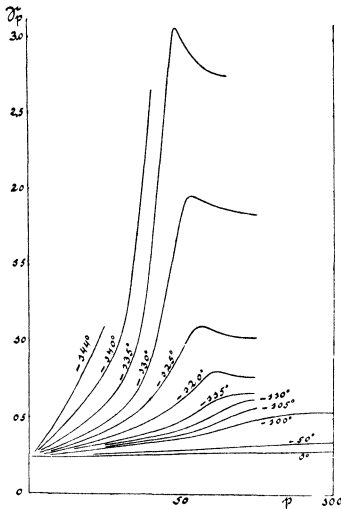


Fig. 19.

d) Zur Darstellung der Änderungen von γ_V und γ_p bei verschiedenen Dichten mit der Temperatur ist das S, T - oder das $S, \log T$ -Diagramm am besten geeignet 610). In Fig. 20 werden die Isopyknen im S, T -Diagramm zu beiden Seiten der Grenzlinie für Stoffe mit $x_A = 1,41$ gegeben 611) 612). Für den Avogadro'schen Zustand bei $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ (Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 22) werden dieselben logarithmische Kurven. Im $S, \log T$ -Diagramm werden die spezifischen Wärmen höchst einfach durch die Tangente des Neigungswinkels der Linie $p = \text{konst.}$ 612) für γ_p und der

607) A. Witkowski, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. 1895, p. 290, für Luft entlehnt. Vergl. die Messungen von P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 551, 27 (1908), p. 311 und von K. Scheel und W. Heuse, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1074. Die Isobaren im γ_p, T -Diagramm für Stickstoffdampf zeichnet R. Plank, Physik. ZS. 11 (1910), p. 633; für Wasserdampf: O. Knoblauch und M. Jakob, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 35 und 36 (1906), p. 109, O. Knoblauch und Hilde Mollier, München Sitz.-Ber. 1910, p. 3, ZS. d. Ver. d. Ing. 1911, p. 665, vergl. dazu H. Levy, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 926

608) Für eine Isotherme im γ_v, v -Diagramm nach Gl. (95) siehe die Berechnung von M. Reinganum [f] p. 1016 (vergl. Fussn. 487). Für κ als Funktion von von T und p für CO_2 : A. G. Worthing, Fussn. 637.

609) Berechnungen nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w geben van der Waals [a] p. 127, 131, [d] p. 53, Boltzmann [b] p. 53, W. P. Boynton, Phys. Rev. 12 (1901), p. 353, J. P. Dalton. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 525, P. P. Koch, München Akad. Abh. [2] 23 (1907), p. 379, mit $b = f(v)$ van der Waals [d] p. 60. Vergl. weiter Boltzmann [b] p. 171.

610) Die Vorteile des S, T - und des $S, \log T$ -Diagramms sind von Gibbs [a] auseinandergesetzt. (Vergl. auch Nr. 6b, Fussn. 77 und Nr. 59a).

611) Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten a_w, b_w, R_w . Die gestrichelte Linie in Fig. 21 gibt schematisch und extrapoliert die experimentelle.

612) Die Isobaren in der Nähe des kritischen Zustandes sind ausführlicher Enc. V 5, Art. Schröter, Nr. 7 abgebildet nach Mollier, ZS. f. Kälteindustrie 3 (1896), p. 65, der die Clausius'sche Zustandsgleichung (81) mit $\theta_c = \text{konst.}$ und für β_c eine Volumfunktion zu Grunde legte. Eine genauere Darstellung werden

Linie $V = \text{konst.}$ für γ_V mit der $\log T$ -Achse gegeben ⁶¹³) [Fig. 21, Isopyknen für Stoffe mit $\kappa_A = 1,41$ oder $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 4,84$ ⁶¹⁴)].

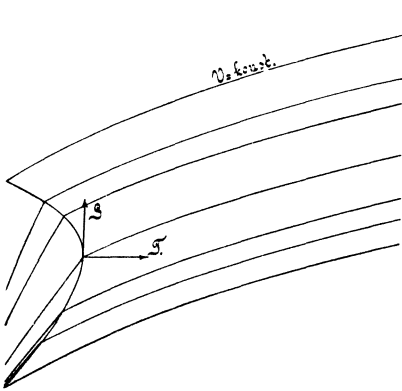


Fig. 20.

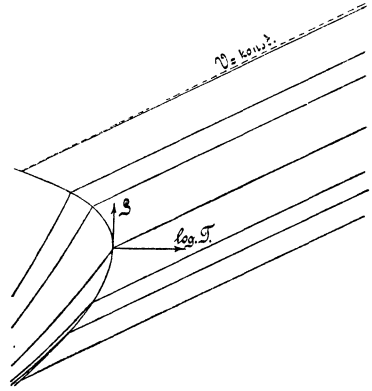


Fig. 21.

e) Für vollkommene Gase wäre nach Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 die spezifische Wärme eines Gemisches, in dem keine chemischen Wirkungen auftreten, linear durch die Molekulärwärmern der Komponenten und die molekularen Gehalte gegeben ⁶¹⁴). Inzwischen ist es aber als möglich zu betrachten, dass die bei den Zusammenstößen zur Geltung kommenden Struktureigenschaften (wie die Zusammendrückbarkeit und Zerlegbarkeit, Nr. 43, 55, 56) des Moleküls, die den Wert und die Temperaturabhängigkeit von γ_v beeinflussen (und die z. B. bei Cl_2 , Br_2 , J_2 einen von dem der andern zweiatomigen Gasen abweichenden Wert des κ_A hervorrufen) bei den im *Avogadro*'schen Zustand immerhin noch das Momentoidengleichgewicht (vergl. Nr. 57a) für die fortschreitende und im Allgemeinen auch für die drehende Bewegung realisirenden Zusammenstößen (vergl. Fussn. 417) mit den Molekülen der andern Komponente (wie z. B. H_2) in anderer Weise zur Wirkung kommen als bei den Zusammenstößen mit den eigenen Molekülen. Es wäre dann im *Avogadro*'schen Zustande der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Zusammensetzung weniger einfach. Das Experiment muss hier entscheiden. Die Messungen von *Kapp* ⁶¹⁵) an Gemischen von

Rechnungen nach der speziellen empirischen Zustandsgleichung (vergl. Fussn. 646) ergeben.

⁶¹³) Im S, T -Diagramm wird γ durch die Subtangente dargestellt, Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 8.

⁶¹⁴) Vergl. *F. Richarz*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 639.

⁶¹⁵) *J. Kapp*. Diss. Marburg 1907.

55. Experimentelle Ergebnisse über γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. 807

CO_2 mit O_2 oder mit A haben Abweichungen von einer linearen Beziehung von γ_{vAM} zu den molekularen Gehalten nicht ergeben. So lange abweichende Ergebnisse nicht vorliegen, werden wir daher (vergl. Nr. 1c, 53c und 66b):

$$\gamma_{vAMxy..} = \{M_a x + M_b y + \dots\} \gamma_{vAxy..} = M_a x \gamma_{vAa} + M_b y \gamma_{vAb} + \dots \quad (96)$$

annehmen (vergl. auch Fussn. 623).

b) Experimentelles ⁶¹⁶).

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. a) Schon ihre Bedeutung für die Aufstellung der kalorischen Grundgleichung behufs der Ableitung der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 53, vergl. Nr. 58) erfordert eine Betrachtung der experimentellen Resultate über die Werte und die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} , bezw. γ_{pA} oder κ_A , welche letztere durch Gl. (111) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, sogleich auf γ_{vA} schliessen lassen. Um so mehr ist diese erwünscht wegen der wichtigen, schon in Nr. 5 und Nr. 43b angedeuteten Beziehungen zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung, welche der über Struktur und innere Bewegungen der Moleküle (vergl. auch Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28) durch die spezifische Wärme zu erhaltende Aufklärung eine grosse Bedeutung auch für die thermische Zustandsgleichung geben. In letzter Zeit ist das Studium dieser Fragen durch *Einstein* in eine neue Bahn gelenkt und ist die Bestimmung der Schwingungszahlen, welche nach dieser Theorie die Moleküle charakterisiren, besonders von *Nernst* und seinen Mitarbeitern zur Hand genommen. Vergl. weiter Nr. 57.

b) Für einatomige Stoffe wurde die Erwartung bestätigt, dass γ_{vA} , γ_{pA} und κ_A von der Temperatur unabhängig oder jedenfalls mit ihr äusserst wenig veränderlich sind ⁶¹⁷). Entsprechend der Vorstellung, dass die zugeführte Wärme ganz in die lebendige Kraft der Fortbewegung der Moleküle

616) Für das wenige Experimentelle über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Gemischen vom molekularen Gehalt vergl. Nr. 54e.

617) Für κ_A von Argon zwischen 0° und 100° C bestätigt von *O. Niemeyer*, Diss. Halle 1902. Später für γ_{vA} bis 2300° C von *M. Pier*, ZS. f. Elektrochemie 15 (1909), p. 536. Für Quecksilber vergl. *A. Kundt* und *E. Warburg*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 353.

umgesetzt wird, ergab sich weiter für diese Stoffe $\frac{3}{2} p v_A = \gamma_{vA} T$, also (vergl. Fussn. 600 und 21) die *Molekularwärme bei konstantem Volumen im Avogadro'schen Zustande*

$$\gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = \frac{3}{2} R_M^{(\text{cal})} = \frac{3}{2} \alpha_A J_\gamma = 2,979. \quad (618) \quad (97)$$

c) α . Gehen wir zu den schwer zerlegbaren zweiatomigen Molekülen über, so hat *Regnault* ⁶¹⁹) bei $\gamma_p (p=1)$ (Nr. 54b) zwischen 0° und 200° C für H_2 keine Änderung mit der Temperatur bemerken können. Dem entspricht, dass *Holborn* und *Henning* ⁶²⁰) dieselbe bei N_2 bis 1400° C nur sehr gering finden, nämlich $\gamma_p^{0-t} = \gamma_{p,0^\circ C} (1 + 0,00008 t)$.

Auch aus den Versuchen von *Lussana* ⁶²¹) von 0° bis 170° C und zwischen 30 und 150 Atm würde für Luft nur eine Zunahme mit 1,3% pro 100 Grad folgen. Weiter ist hiermit in Übereinstimmung, dass *Kundt* ⁶²²) und *Wüllner* ⁶²³) keine Änderung von κ bei Luft feststellen konnten. Dass diese Änderung auch bei tiefen Temperaturen gering bleibt, kann aus den Beobachtungen von *Witkowski* ⁶²⁴) über γ_p von

618) Weiter, vergl. Fussn. 173 und 174, ist für einatomige Stoffe $\gamma_{vAM} = \frac{3}{2} Nk_p$. Für den Zahlenwert von $R_M^{(\text{cal})}$ vergl. Fussn. 23.

619) *V. Regnault*. *Mém. de l'Ac. d. Sc. de l'Inst.* 26 (1862), p. 1.

620) *L. Holborn* und *F. Henning*. *Ann. d. Phys.* (4) 23 (1907), p. 809. *L. Holborn* und *L. Austin*, *Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst.* 4 (1905), p. 133, hatten für N_2 , O_2 (und Luft) $\gamma_p^{0-t} = \gamma_{p,0^\circ C} (1 + 0,00004 t)$ gefunden. Die Genauigkeit der Messungen lässt aber nicht zu, auf eine Abweichung von linearer Temperaturabhängigkeit bei N_2 mit Sicherheit zu schliessen (vergl. Nr. 56a).

621) *S. Lussana*. *Nuovo Cimento* (3) 36 (1894), p. 5, 70, 130, (4) 1 (1895), p. 327, (4) 3 (1896), p. 92, (4) 6 (1897), p. 81, (4) 7 (1898), p. 365, *Atti del R. Inst. Veneto* (7) 8 (1897), p. 1018, vergl. auch *Nuovo Cimento* (5) 16 (1908), p. 456. Derselbe gibt γ_p nach $p-1$ entwickelt. Es wären die Koeffizienten mittels Gl. (95) in Nr. 54a und der speziellen empirischen Zustandsgleichung zu kontrollieren.

622) *A. Kundt*. *Ann. Phys. Chem.* 135 (1868), p. 527.

623) *A. Wüllner*. *Lehrbuch der Experimentalphysik III*, 4te Aufl., Leipzig 1885, p. 523 [verbessert nach *Strecker*, *Ann. Phys. Chem.* 13 (1881), p. 28]. Luft gehört zu den Gemischen, vergl. für diese Nr. 54e. Die von *E. H. Stevens*, *Ann. d. Phys.* (4) 7 (1902), p. 285, in κ für Luft gefundene grosse Abnahme bei 950° C ist von *A. Kalähne*, *Ann. d. Phys.* (4) 11 (1903), p. 225, nicht bestätigt worden; *O. Buckendahl*, *Diss. Heidelberg* 1906, fand ebenfalls bis 1000° C eine kleinere Abnahme (0,56 %), vergl. auch *H. Fürstenau*, Fussn. 636.

624) *A. Witkowski*. *Cracovie Bull. Acad. d. Sc.* März 1895, p. 290. Vergl. auch die neueren Ergebnisse von *Scheel* und *Heuse*, Fussn. 607.

55. Experimentelle Ergebnisse über γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. 809

Luft und von *Valentiner*⁶²⁵⁾ über κ von Stickstoff⁶²⁶⁾ geschlossen werden.

Alle diese Bestimmungen ergeben Werte für γ_{vAM} , die nur wenig abweichen von $\frac{5}{2} \alpha_A J_\gamma = 4,962$. Für H_2 bei niedrigen Temperaturen siehe γ .

β . Die sehr hohen Temperaturen, welche bei der indirekten Bestimmung⁶²⁷⁾ von γ_v durch Entzündung von Gasgemischen im geschlossenen Gefäß und Messung des bei der Explosion auftretenden Druckes erreicht werden, haben vorläufig noch wenig Bedeutung für die Zustandsgleichung⁶²⁸⁾. Doch ist es wichtig, dass die Explosionsversuche nur eine kleine, regelmässige Änderung von γ_{vA} und κ_A ergeben. *M. Berthelot*⁶²⁷⁾ schloss aus denselben zuerst darauf, dass γ_v sich mit der Temperatur ändert, *Mallard* und *le Chatelier*⁶²⁹⁾ fanden dann für

625) *S. Valentiner*, Münch. Ber. 33 (1903), p. 691, Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 74. Die Resultate sind nach p entwickelt. Für höhere Temperaturen vergl. ZS. f. Instrumentenk. 26 (1906), p. 114.

626) Für Luft vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 23 (1906), p. 212 und *P. P. Koch*, Fussn. 607.

627) *R. Bunsen*, Ann. Phys. Chem. 131 (1867), p. 161, wandte dieses Verfahren unter der Voraussetzung $d\gamma_v/dT = 0$ zuerst an, um den Dissoziationsgrad der Verbrennungsprodukte bei der Verbrennungstemperatur zu bestimmen. *M. Berthelot*, Ann. Sc. de l'éc. norm. sup. (2) 6 (1877), supplément p. 94, berichtigte die Interpretation der Versuche. Die Änderung von γ_v mit T wurde vorhergesagt von *P. de Heen*, Mém. cour. Acad. R. des Sc. etc. Belgique 36 (1884), p. 1. Vergl. Fussn. 629.

628) *J. H. Jeans*, The Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1904, bringt die Änderung von γ_v mit T bei Glüh Temperatur in Verbindung mit der Ausstrahlung, vergl. *Boltzmann* [b] p. 131 und weiter Nr. 57d. *H. Nagaoka*, Tokyo Proc. Math.-Phys. Soc. 2 (1905), p. 338, bemerkt, dass die vermehrten inneren Bewegungen im Molekül sich auch in einer Änderung des Brechungsindex mit T äussern.

629) *E. Mallard* und *H. le Chatelier*. Paris C. R. 93 (1881), p. 962, 1014, ausführlich Ann. des Mines (8) 4 (1883), p. 274. Ihre Resultate setzen voraus, dass CO_2 und H_2O unterhalb $1800^\circ C$ nicht dissoziiert sind, wie sie aus der Abkühlungskurve schlossen, und was im wesentlichen von den Dissoziationsbestimmungen von *W. Nernst* und *H. v. Wartenberg*, Gött. Nachr. 1905, p. 35 (H_2O), 64 (CO_2), *H. v. Wartenberg*, Verh. d. D. phys. Ges. 8 (1906), p. 97 (H_2O), *L. Löwenstein*, ZS. physik. Chem. 54 (1906), p. 707 (CO_2), 715 (H_2O), vergl. auch *F. Emich*, Monatshefte für Chemie 26 (1905), p. 505, 1011 (zitirt nach Chem. Centralbl. 1905 II, p. 314, 1238), bestätigt wurde. Die obige Formel wird gegeben in Séances de la Soc. Franç. de Phys. 1888, p. 308. *Vieille*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1218, 1358, und *M. Berthelot* und *Vieille*, Paris C. R. 98 (1884), p. 773, 852, fanden bei den noch höheren, durch Verbrennung mit Cyngas erreichbaren Temperaturen (3000° bis 4000°) die Dissoziation immer noch relativ klein, die Zunahme von γ_v noch stärker. Dem entgegen *Clerk*, J. Soc. of Chem. Industr. 5 (1886), p. 11, *E. Meyer*, Physik. ZS. 1 (1899),

$$\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,8 + 0,0006 t, \text{ welches Resultat von } \textit{Langen}^{630)}$$

bestätigt wurde.

Auch die Bestimmungen von *Nernst* und seinen Mitarbeitern nach der Explosionsmethode haben die kleine regelmässige Veränderung von γ_{vA} mit der Temperatur für die schwer zerlegbaren Gase hervorgehen lassen: nach *Pier*⁶³¹⁾ ist in naher Übereinstimmung mit dem von *Holborn* und *Henning* für N_2 gefundenen Resultat

$$\text{für } \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,9 + 0,00045 t,$$

$$\text{für } \text{H}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,7 + 0,00045 t,$$

dementsprechend

$$\text{für } \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = 4,9 + 0,0009 t, \tag{98}$$

$$\text{für } \text{H}_2 \quad \gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = 4,7 + 0,0009 t.$$

Dem Wert für 0°C entsprechen nach Nr. 57a ziemlich genau 5 Freiheitsgrade.

γ . Auffallend ist in Gl. (98), dass der Wert von $\gamma_{vAM}^{(\text{cal})}$ bei 0°C etwas unter $\frac{5}{2} R_M^{(\text{cal})} = 4,96$ bleibt. Bei H_2 ist dies besonders der Fall. Dies hat die Frage⁶⁴³⁾ nahegelegt, ob der H_2 bei dem Siedepunkt desselben vielleicht schon deutlich in der Richtung der einatomigen

p. 146 und *A. Fliegner*, Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. Zürich 44 (1899), p. 192, 45 (1900), p. 137, letztere mit Rücksicht auf die Theorie der Gasmotoren, für welche die ganze Frage (vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 18) von grosser Bedeutung ist. Die von *Berthelot* aufgefundenene, besonders von *H. B. Dixon*, London Phil. Trans. A 200 (1903), p. 315 studierte, *Explosionswelle*, sowie die von *H. Finkh* und *W. Nernst*, ZS. anorg. Chem. 45 (1905), p. 116 und 126, studierte *Stabilität endothermer Verbindungen bei hoher Temperatur* [vergl. auch *W. Nernst*, Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in Gasmotoren, Berlin 1905 (aus ZS. d. Ver. d. Ing.), für das Nachbrennen vergl. *D. Clerk*, London Proc. Roy. Soc. (A) 77 (1906), p. 500] bilden Komplikationen, welche den Schluss auf γ_v aus diesen indirekten Bestimmungen erschweren.

630) *A. Langen*. ZS. d. Ver. d. Ing. 47 (1903), p. 622. Hier auch eine ausführliche Litteraturübersicht. Von besonderer Wichtigkeit ist, dass *Langen* die sehr brisanten Gemische, vergl. Schluss von Fussn. 629, bei der Ableitung von γ_v ausser Betracht liess.

631) *M. Pier*, Fussn. 617 und ZS. f. Elektrochemie 16 (1910), p. 897.

56. Experimentelle Ergebnisse über γ_{vA} für leichter zerlegbare Moleküle. 811

Gase abweicht. Wird dieses gefunden, dann wäre dies ein Grund um mit *Nernst* die *Einstein'sche* Theorie auch auf die Rotationsbewegungen anzuwenden (vergl. Nr. 57f).

Le Chatelier ⁶⁴⁰) (vergl. Nr. 56b) extrapoliert die Formel von *Mallard* und *le Chatelier* (vergl. β) bis $T = 0$ und findet dann für diese Gase die Molekularwärme bei konstantem Druck dem *Dulong* und *Petit'schen* Gesetz etwa entsprechend $\gamma_{pAM}^{(cal)} = 6,8$. Es ist aber sehr die Frage, ob man nach 0°K extrapolieren darf. Der Vorstellung der *Einstein'schen* Vibratoren (Nr. 57f) nach ist die Extrapolation nur erlaubt für Temperaturen, die sich 0°K nicht sehr nähern.

d) Den elementaren Gasen N_2 , O_2 , H_2 schliessen sich ⁶³²) (auch was die nach *le Chatelier* ($c \gamma$) auf $T = 0$ extrapolierte Molekularwärme, über die wir in Nr. 56b näher handeln, betrifft) CO und HCl an. Siehe für Cl_2 , Br_2 , J_2 Nr. 56c.

56. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für leichter zerlegbare Moleküle. a) α . Für CO_2 ist ein Anstieg von γ_p mit der Temperatur von 0° bis 200°C schon von *Regnault* ⁶¹⁹) bemerkt, diese wurde bestätigt von *E. Wiedemann* ⁶³³), der ebenfalls einen deutlichen Anstieg von γ_p bei C_2H_4 , NH_3 und verschiedenen Dämpfen fand. *Holborn* und *Henning* ⁶²⁰) leiten aus den *Holborn-* und *Austin'schen* ⁶²⁰) Messungen, die bis 800°C , und den ihrigen, die bis 1400°C fortgesetzt waren, für CO_2 , in guter Übereinstimmung mit dem *Wiedemann'schen* Resultat,

$$\begin{aligned} 0^\circ-t \text{ (cal)} \\ \gamma_p &= 0,2010 + 0,0000742 t - 0,0718 t^2 \text{ ab,} \end{aligned}$$

was $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,86 + 6,53 \cdot 10^{-3} t - 2,37 \cdot 10^{-6} t^2$ entspricht. (99)

Über γ_v bei grossen Dichten zwischen 0° und 100°C liegen Ver-

632) *E. Mallard* und *H. le Chatelier*, *Fussn.* 629, *M. Pier*, *Fussn.* 631, *W. Nernst*, *ZS. f. Elektrochemie* 17 (1911), p. 265.

633) *E. Wiedemann*. *Ann. Phys. Chem.* 157 (1876), p. 1; 2 (1877), p. 195. Aus seinen Versuchen schloss *Wiedemann* schon, dass die beobachtete Änderung von γ_p nicht Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetze zugeschrieben werden konnten [dass die Korrekturen dafür klein sind vergl. Nr. 54b, vergl. auch *E. Natanson*, *Ann. Phys. Chem.* 31 (1887), p. 522]. Weiteres Material sowie Litteratur über Gase und Dämpfe *Landolt-Börnstein's* *Phys. Chem. Tabelle*.

suche ⁶³⁴) von *Joly* (vergl. Nr. 42) vor. Dieselben erlauben zwar das Zeichen von $d\gamma_{vA}/dT$ abzuleiten, nicht aber dessen Wert festzustellen ⁶³⁵). Eine numerische Bestätigung des *Holborn* und *Henning*'schen Resultats durch direkten Versuch gibt aber die von *Wüllner* ⁶²³) gefundene Änderung von $\kappa_{0^\circ C} = 1,3113$ zu $\kappa_{100^\circ C} = 1,2843$ bei CO_2 ⁶³⁶) ⁶³⁷).

β . Gewissermassen befriedigend ist auch die Übereinstimmung mit den indirekten Bestimmungen durch Explosionsversuche von *Langen* ⁶³⁰), welche, ebenso wie die von *le Chatelier* und *Mallard* ⁶²⁹) und von *Berthelot* und *Vieille* ⁶²⁹) in das Dissoziationsgebiet hineinreichend, eine anfangs ebenfalls noch nahezu lineare Änderung von γ_{vA} mit der Temperatur bei den zusammengesetzten Gasen [CO_2 und H_2O ⁶³⁸)], die aber bei diesen viel stärker ist als bei den zweiatomigen (H_2 , N_2 , O_2), ergeben.

In jüngster Zeit fanden diese Ergebnisse eine Bestätigung durch die von *Nernst* und seinen Mitarbeitern ⁶³⁹) ausgeführten Messungen; *Pier* ⁶³¹) fand aus Explosionsversuchen

für CO_2 und SO_2 bis $2000^\circ C$:

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,800 + 6,6 \cdot 10^{-3} t - 2,85 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,4 \cdot 10^{-9} t^3,$$

für H_2O bis $2350^\circ C$:

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,065 + 1,0 \cdot 10^{-3} t + 0,8 \cdot 10^{-9} t^3. \quad (100)$$

⁶³⁴) Bei den Versuchen von *H. B. Dixon* und *F. W. Rixon* über CO_2 (bis $400^\circ C$), *Manchester Mem. and Proc. of the Litt. and Phil. Soc.* 45 (1900), p. II, fehlt leider die Angabe des Druckes.

⁶³⁵) Die Versuche von *Lussana* ⁶²¹), die auf die Abhängigkeit von γ_p von p gerichtet waren, geben für die Temperaturabhängigkeit von γ_{pA} keine sicheren Resultate.

⁶³⁶) Eine fast gleiche Abnahme fand *Valentiner*, *ZS. f. Instrumentenk.* 26 (1906), p. 114. Dagegen fand *Buckendahl* ⁶²²) eine viel kleinere Abnahme (0,54 % zwischen 0° und $1000^\circ C$), *R. Fürstenau*, *Ann. d. Phys.* (4) 27 (1908), p. 735 dagegen wieder 3,5 % zwischen 0° und $500^\circ C$.

⁶³⁷) Extrapolation auf den *Avogadro*'schen Zustand der von *A. G. Worthing*, *Phys. Rev.* 32 (1911), p. 243, bei 10—60 Atm bestimmten Werte von κ für CO_2 (vergl. *Fussn.* 368 und Nr. 89a) geben ebenfalls eine Bestätigung.

⁶³⁸) Für H_2O vergl. *O. Knoblauch* und *M. Jakob*, *München Sitz.-Ber.* 1905, p. 441, vergl. auch *Fussn.* 607, *L. Holborn* und *F. Henning*, *Fussn.* 620, *O. Knoblauch* und *Hilde Mollier*, *Fussn.* 607 und *Pier*, weiter im Text. Vergl. auch *W. Nernst*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 12 (1910), p. 565. Für Berechnung unter Heranziehung der thermischen Zustandsgleichung (vergl. Nr. 54b) von κ aus Verdampfungswärmen, spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und Dampfdrucken vergl. *A. Leduc*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 51. Für die Ableitung von spezifischen Wärmen aus Drosselversuchen vergl. *Fussn.* 1103.

⁶³⁹) Vergl. auch die Messungen von γ_{pA} und κ_A an verschiedenen Gasen und Dämpfen von *R. Thibaut*, *Ann. d. Phys.* (4) 35 (1911), p. 347.

Es geht also nach α und β die Molekularwärme von CO_2 , SO_2 , H_2O bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen deutlich über $3R_M^{(\text{cal})} = 5,96$ hinaus, sodass (vergl. Nr. 57) ausser für die der fortschreitenden und dreien Rotationsbewegungen entsprechenden Momentoide noch Energie für innere Bewegungen verfügbar ist. Und dies wird um so deutlicher, je leichter zerlegbar die Verbindung ist (vergl. die Diskussion der Ergebnisse für CO_2 durch *Bjerrum* Fussn. 651).

b) Über den Wert, den γ_{vAM} bei sehr tiefen Temperaturen für diese Stoffe annimmt, ist man ganz im unklaren (vergl. Nr. 55c γ).

Nach *le Chatelier* ⁶⁴⁰), der die Resultate von *Mallard* und ihm bis $T = 0$ extrapolirt (vergl. Nr. 55c γ), wäre die Molekularwärme bei $T = 0$ auch für die zusammengesetzten Stoffe H_2O und CO_2 dieselbe wie für H_2 , O_2 u.s.w. Dagegen schloss *Nernst* ⁶⁴¹) aus seiner Darstellung der Dampfspannungskurven (Nr. 83i) behufs Anwendung seines Wärmetheorems (Nr. 83i, vergl. auch Fussn. 953), dass bei $T = 0$ für jedes Gas $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})}$ 3,5 cal grösser sei als die Molekularwärme seines flüssigen oder festen Kondensationsproduktes, was, wenn man für den festen und flüssigen Aggregatzustand den Limitwert der Atomwärme bei $T = 0$ für alle Atome gleich, und zwar 1,5 ansetzen dürfte, $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})} = 3,5 + n \cdot 1,5$ ($n =$ Zahl der Atome im Molekül) ergeben würde. Es wäre dann also bei $T = 0$ $\gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = (n + 1) \cdot 1,5$. Zwar stimmt sowohl die Extrapolation der von *Holborn* und *Henning* in Nr. 55c α , und dieser Nr. $\alpha\alpha$ für H_2O , erhaltenen Resultate, als der Ergebnisse von *Pier* (Nr. 55c β , dieser Nr. $\alpha\beta$) für H_2 , N_2 , O_2 , H_2O ⁶⁴²) mit dieser Regel. CO_2 und SO_2 scheinen aber eine Mittelstellung zwischen den drei- und den zweiatomigen einzunehmen, nach den Messungen von *Pier* sogar sich den zweiatomigen zu nähern (vergl. weiter Fussn. 661). Dieses entnimmt jener Regel, deren Ableitung übrigens nach Fussn. 642 auch hinfällig geworden ist, ihre experimentelle Basis.

640) *H. le Chatelier*. Paris C. R. 104 (1887), p. 1780; ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 456; vergl. auch Séances de la Soc. franç. de phys. 1888, p. 326.

641) *W. Nernst* [a] p. 12, [b] p. 62.

642) Die *Mallard*- und *le Chatelier*'schen Resultate hatten für H_2O und CO_2 einen zu grossen Temperaturkoeffizient.

Zu bemerken ist, dass bei der *Planck*'schen Formulirung des *Nernst*'schen Wärmetheorems (Nr. 74e) die spezifische Wärme des Kondensats bei $T = 0$ Null wird und also die Formel nicht $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})} = 3,5 + n \cdot 1,5$, sondern einfach $= 3,5$ zu setzen wäre.

Wie in Nr. 55c) bemerkt wurde, ist nach den jetzigen Ansichten die Extrapolation bis $T = 0$ für die inneren Bewegungen auch nicht erlaubt. *Nernst* erachtet es jetzt ⁶⁴³⁾ bei Ausbreitung der *Einstein'schen* Ansichten (Nr. 74c) über die spezifische Wärme nicht nur auf die Vibrationsenergie, sondern auch auf die Rotationsenergie (vergl. Nr. 57f) der Gasmoleküle für wahrscheinlich, dass für alle Gase bei $T = 0$, entsprechend dem schon oberhalb $T = 0$ Aussterben der Vibrations- und der Rotationsbewegungen, $\gamma_{vAM}^{(cal)}$ für mehratomige Moleküle noch weiter als auf $(n + 1) \cdot 1,5$, und zwar auf 2,98 (Nr. 55b) herabgesunken ist ⁶⁴⁴⁾.

c) Den zusammengesetzten Stoffen schliessen sich, was den Wert von $\gamma_{vAM}^{(cal)}$ betrifft, auch Cl_2 , Br_2 , J_2 an, in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit reihen sie sich den schwer zerlegbaren (Nr. 55c) an ⁶⁴⁵⁾.

d) Das bei niedrigen reduzierten Temperaturen für die spezifische Wärme der mehr zusammengesetzten Stoffe im flüssigen Zustande vorliegende reiche Beobachtungsmaterial wird seiner Zeit recht geeignet werden, um mit Hülfe der Zustandsgleichung auf γ_{vA} umgerechnet oder jedenfalls mit demselben verknüpft zu werden ⁶⁴⁶⁾. Vorläufig kann aber

643) *W. Nernst*. ZS. f. Elektrochemie 17 (1911), p. 265. Nach *Nernst* kommen die Schwingungen der Atome von Gasen wie H_2 , O_2 , u. s. w. gegen einander erst bei sehr hohen Temperaturen in Betracht.

644) Bestimmungen bei tiefen Temperaturen müssen hier eine Entscheidung bringen. Für H_2 liegt schon (vergl. auch Nr. 55c) eine experimentelle Andeutung vor: *A. Eucken*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1101.

645) *K. Strecker*. Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 20, 17 (1882), p. 85. Die direkten Bestimmungen von γ_v für Cl_2 von *M. Pier*, ZS. physik. Chem. 62 (1908), p. 385 ergeben dasselbe (bei der Umrechnung auf γ_{vA} unterhalb $300^\circ C$ muss die Assoziation im Dampfzustand in Rechnung gezogen werden; diese genügt nach den betreffenden Messungen und Rechnungen *Pier's* aber nicht, um den Unterschied von diesen und den andern zweiatomigen Gasen zu erklären). Für diese Gase würde also die Extrapolation der bisherigen Messungen nicht mit der früheren *Nernst'schen* Regel $\gamma_{vAM} = (n + 1) \cdot 1,5$ für $T = 0$ (vergl. b) stimmen.

646) Derartige Rechnungen finden sich bei *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. In dieser Weise wären auch das Material Fussn. 633 sowie die von *M. A. v. Reiss*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 447, *R. Schiff*, Lieb. Ann. 234 (1886), p. 300, und *A. Nadeschdin*, Rep. d. Phys. 20 (1884), p. 441, gefundenen Regelmässigkeiten zu bearbeiten. Mit Hülfe der *Clausius'schen* Zustandsgleichung (Nr. 48e) für Äthyläther rechnete *H. C. Los*, Diss. ('s Gravenhage) Leiden 1897.

Von experimentellen Bestimmungen bei den in d) betrachteten Flüssigkeiten sind besonders Kompressibilitätsmessungen erwünscht, um das vorliegende Versuchsmaterial für Berechnung von γ_{vA} verwerten zu können.

davon noch nicht viel für die Kenntnis von γ_{vA} erwartet werden. Denn die Rechnungen setzen eine genauere Kenntnis der empirischen Zustandsgleichung voraus, als uns für die meisten in Betracht kommenden Stoffe zur Verfügung steht.

Die oben angeführten Versuche machen es wahrscheinlich, dass für die elementaren und die wenig zusammengesetzten Gase γ_{vA} auch für $t < 1$ sich nur wenig mit der Temperatur ändert. Besonders gilt dies für die stark gebundenen, bei welchen die Änderung in erster Annäherung wohl linear gesetzt werden darf (vergl. Fussn. 620 und diese Nr. a). Dann wären für jene Stoffe die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit (vergl. auch Nr. 88) wegen der Unzulänglichkeit der thermischen Bestimmungen vor der Hand mehr geeignet, um bei der Aufstellung empirischer Zustandsgleichungen zu dienen, als umgekehrt letztere, um aus γ_v im Flüssigkeitszustand γ_{vA} abzuleiten.

Mehr Erfolg kann für die Ableitung der Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} aus Messungen der spezifischen Wärme im Flüssigkeitszustand bei den mehr zusammengesetzten und leichter zerlegbaren Stoffen erwartet werden wegen der entsprechenden grösseren Veränderlichkeit von γ_{vA} mit der Temperatur, die eine Folge der grösseren Teilnahme der inneren Energie der Moleküle an der spezifischen Wärme ist, und besonders wird dies der Fall, wenn die thermischen Daten für diese Stoffe in solcher Genauigkeit vorliegen, als dies für Isopentan z. B. der Fall ist. So konnte *Dieterici*⁶⁴⁷⁾ für diesen Stoff aus seinen⁴⁸⁶⁾ im heterogenen Gebiet dicht an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie ausgeführten kalorimetrischen Messungen mittels der Isothermenbestimmungen von *Young*³⁵⁴⁾ für 0° bis 180° C Werte von γ_{vA} ableiten, die durch

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 21,84 + 0,1029 t \quad (101)$$

dargestellt werden können.

e) Verschiedene dieser Stoffe legen den Wunsch nahe, ein klares Bild von der Beziehung der Änderung der spezifischen Wärme der Flüssigkeit zu der Änderung der inneren Reibung zu haben. Denn eine sehr grosse Zunahme der letzteren führt die Flüssigkeit in den glasigen Zustand über und bringt uns in das Gebiet, auf welches die *Einstein-Nernst'sche* Theorie der spezifischen Wärme (vergl. Nr. 74c) anwendbar ist.

647) C. Dieterici, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 220.

c) Molekulartheoretisches.

57. Die Bedeutung der Molekularwärme bei konstantem Volumen im Avogadro'schen Zustande für die Kenntnis der Struktur der Moleküle. a) Die Werte von γ_{vAM} geben wohl ⁶⁴⁸⁾ das einfachste Kriterium, um zu entscheiden, in welchem Maasse das Molekül geeignet ist, Rotationsenergie und Energie innerer Verschiebungen, welche letztere nach Nr. 43 in die Zustandsgleichung des Moleküls ⁶⁴⁹⁾ eingeht, aufzunehmen ⁶⁵⁰⁾. Nach dem *Maxwell-Boltzmann'schen* Theorem der Gleichheit der Mittelwerte der den verschiedenen Momentoiden (vergl. Nr. 46c) entfallenden Teile der kinetischen Energie (vergl. aber *e* und *f*), dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie (equipartition of energy), entspricht nämlich jedem Freiheitsgrad entweder der fortschreitenden oder der rotirenden Bewegung des Moleküls oder der inneren Bewegungen in demselben in $\gamma_{vAM}^{(cal)}$ ein Beitrag $\frac{1}{2} R_M^{(cal)} = 0,993$ (vergl. Nr. 55b). Dazu kommt noch für die Vermehrung der potentiellen Energie für jeden Freiheitsgrad, dem eine Bewegung entspricht, bei welcher (quasi-)elastische Kräfte hervorgerufen werden, die z. B. der Abweichung aus einem Gleichgewichtszustand proportional sind, ebenfalls jedesmal ein gewisser Beitrag ⁶⁵¹⁾. Aus den Studien *Boltzmann's* [b], der besonders den

648) Bei Temperaturen, bei denen das Gas im Avogadro'schen Zustand nicht in Dissoziation begriffen ist.

649) Für die Wichtigkeit der Verbindung zwischen der spezifischen Wärme und der Zustandsgleichung in Bezug auf das Korrespondenzgesetz vergl. Nr. 48b. Vergl. weiter Nr. 65.

650) In einer Zeit, welche nicht gross ist gegen die, welche bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen in Betracht kommt und in welcher sich andere Gleichgewichte von fortschreitender und innerer Energie (vergl. *d* und Fussn. 658) herstellen könnten.

651) Dieser Beitrag wird unabhängig von der Temperatur, und zwar für jeden entsprechenden Freiheitsgrad $\frac{1}{2} R_M^{(cal)}$, wenn die potentielle Energie als eine Summe von quadratischen Gliedern aller oder einiger Koordinaten geschrieben werden kann und die lebendige Kraft, als quadratische Funktion der Momentoide ausgedrückt, diese Koordinaten nicht enthält. Letztere Bedingung, die der allgemeinen Berechnung von *Boltzmann* [b] p. 132 oben zu Grunde liegt, aber da nicht erwähnt wird, ist im Falle eines Moleküls, das aus zwei materiellen Punkten oder aus zwei zentral gebauten glatten Kugeln bestehend gedacht wird, welche bei einer bestimmten

Wert von κ_A ⁶⁵²⁾ an diesen theoretischen Ergebnissen prüfte, ging gleich hervor, dass die für die spezifische Wärme zur Wirkung gelangende Zahl der Freiheitsgrade kleiner ist, als wenn die Drehungen der Moleküle mit in Rechnung gebracht werden müssen und die Atome im Molekül beweglich angenommen werden. Dies zwingt bei Festhalten an dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie dazu, anzunehmen, dass in fest gebundenen Molekülen der in Nr. 55c und der in Nr. 56a, c und d behandelten Stoffe bei gewöhnlichen Temperaturen entweder gewisse Rotationen der ponderablen Massen oder gewisse relative Atomverrückungen nicht durch den Stoss zu Stande kommen oder geändert werden ⁶⁵³⁾. Wir behandeln dieses näher in b und d.

b) Von grosser Bedeutung für das Bild, welches man sich von den molekularen Wirkungen bildet, ist es geworden, dass *Boltzmann*, um den Wert $\kappa_A = 1,667$ für die einatomigen Gase zu erklären, voraussetzen hatte, dass die Atome derselben keine Rotationsenergie aus der Stosswirkung aufnehmen können und dieselben demgemäss als vollkommen harte und glatte Kugeln aufgefasst werden müssten. Dementsprechend wären die zweiatomigen Moleküle als harte und glatte Rotationskörper zu betrachten.

Das in Nr. 31 entwickelte und in Nr. 32 näher elektrisch ausgearbeitete Bild eines Atoms macht es aber unwahrscheinlich, dass die Kraftwirkung eines Atoms in der Nähe eines andern die Symmetrie

Entfernung r_0 keine Kraft, bei einer grösseren eine Anziehung, bei einer kleineren eine Abstossung, jedesmal proportional der Entfernungsänderung $r-r_0$, aufeinander ausüben, *Boltzmann* [b] p. 132 unten, nicht erfüllt. Der dieser potentiellen Energie entsprechende Beitrag in $\gamma_{vAM}^{(cal)}$ ist denn auch in Abhängigkeit von dem Grad der Festigkeit der Bindung mehr oder weniger mit der Temperatur veränderlich und variiert im Allgemeinen zwischen $\frac{1}{2} R_M^{(cal)}$ und $\frac{3}{2} R_M^{(cal)}$. Wegen der diesen beiden Grenzwerten entsprechenden Bilder des Moleküls vergl. *Kelvin*, Fussn. 665.

Auch bei rotirender Bewegung anders gebaut gedachter Moleküle ist auf die entsprechende potentielle Energie zu achten, wenn das rotirende Molekül nicht als ideales starres Gebilde anzusehen ist und die Rotation an dem Wärmegleichgewicht teilnimmt. Diese Energie käme aber nach *N. Bjerrum*, ZS. f. Elektrochemie 17 (1911), p. 731, nur bei sehr loser Bindung der Atome im Molekül in Betracht.

652) Wir gehen auf das vergleichende Studium dieses Parameters nicht weiter ein, als für die Kenntnis der Zustandsgleichung im Allgemeinen notwendig ist. (Vergl. aber die allgemeine Bemerkung in Fussn. 661).

653) Bei zweiatomigen findet man z. B. 5 statt 6 Freiheitsgrade.

einer Kugel hat und dass die verschiedenen Teile der Oberfläche desselben dann dieselben Wirkungen ausüben. Dass es dennoch doch nicht zur Teilnahme der Drehungen an dem Momentoidengleichgewicht kommt, kann man dadurch erklären, dass die Teile der Atome, die man sich ausserhalb des Schwerpunktes zu denken hat, wenn man sich nicht auf die Angabe ihrer Koordinaten in dem mathematischen Ausdruck für die Kraftwirkung beschränken will, dieselben sind als die, deren Freiheitsgrade das Strahlungsgleichgewicht mit dem Äther vermitteln. Denn auch für letztere muss (vergl. *d* und *f*) angenommen werden, dass sie sich nicht an dem Momentoidengleichgewicht beteiligen. Ref. möchten, um dem Bild, zu dem wir in Nr. 31 und 32 gelangten, die entsprechenden Züge beizufügen, sodass es in der jetzt betrachteten Beziehung für zwei- und mehratomige Moleküle sowohl wie für einatomige zulässig wird, annehmen, dass die beim Stoss wirkenden anziehenden und abstossenden Teile frei um den Schwerpunkt des Atoms drehbare (eventuell aus schnell um das Zentrum des Atoms sich herumbewegenden Teilchen bestehende) Hüllen bilden; bei chemischer Bindung behielte jedes Atom seine (vielleicht mehrfache) Hülle, was z. B. unter den gleich näher zu erörternden Voraussetzungen bei zweiatomigen Molekülen das Auftreten von Momenten von Bewegungsgrössen durch den Stoss in zwei Ebenen möglich macht. Was die Bindung der Hüllen aneinander betrifft, wären zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens dass die Bindung derselben Art ist wie die der Teile der Hülle eines Atoms unter sich, sodass für die Momentoidverteilung das Molekül als nicht kugelförmiges Atom mit zwei oder drei verschiedenen Trägheitsachsen zu betrachten ist. Zweitens dass die Bindung der Hüllen durch Prozesse gelockert wird, welche gegenseitige Bewegung der Hüllen hervorrufen und derselben Art sind (vergl. *d* und *f*) als die, welche in den Hüllen des Atoms eines einatomigen Stoffes auftreten, wenn eine Änderung der Strahlung eine Änderung der fortschreitenden Bewegung zur Folge hat.

Es ist, um dieses Bild zutreffend zu machen, anzunehmen, dass die den Stoss auffangenden Teile im Atom auf einander so starke Kräfte ausüben, dass die Störung der Bewegung der einzelnen Teile sich auf alle derselben Art in so kurzer Zeit fortpflanzt und gleichmässig verteilt, dass der Schwerpunkt der Atome der Wirkung jener Teile, bevor dies stattgefunden hat, noch nicht merkbar Folge geleistet hat, weiter dass von allen den Teilen, welche die Hülle bilden, nur

auf den Schwerpunkt des Atoms eine Wirkung ausgeübt wird ⁶⁵⁴), und dass diese Wirkung stark genug ist, um eine merkliche Verrückung der Hülle gegen den Schwerpunkt, es sei denn beim Einstellen des Strahlungsgleichgewichtes, zu verhindern. Jene Teilchen, welche den Stoss auffangen, wären dann, der weiteren Spezialisierung des Bildes in Nr. 32 nach, die negativen Elektronen, deren äusserste durch ihre Abstossung eine Hülle um das Zentrum des Atoms bilden, welche in verschwindend kleiner Zeit eine gemeinschaftliche, den Schwerpunkt des Atoms als zentralen Stoss angreifende Bewegung erhalten würde ⁶⁵⁵).

Die innere Bewegung der Hülle müsste nur für die Strahlung in Betracht kommen, die Schwingungen von ganzen Hüllen gegen einander wären weiterhin einer Dämpfung unterlegen ⁶⁵⁶), derselben Art wie die, welche bei der Absorption von strahlender Energie ⁶⁵⁷) in einem einatomigen Stoffe sich zeigt. Das *atomfeste* Zusammen-treten mehrerer Hüllen würde verschiedene Freiheitsgrade innerhalb der gemeinsamen Hülle von der Teilnahme am Momentoidgleichgewicht ausschliessen ⁶⁵⁸).

654) Bei dem *Thomson'schen* Bild ³⁰⁹) ist dies von selbst der Fall, weil die negativen Quanten die positiven Kugeln nur in ihrem Zentrum angreifen. Es würde nicht gelten für Atome, die aus mehreren *Thomson'schen* Kugeln bestehen, vergl. Fussn. 305.

655) Die Strahlung wird den negativen Elektronen zugeschrieben, vergl. Fussn. 311 und 303.

656) Dass dieselben einen Einfluss bekommen, indem ihre lebendige Kraft für die der Moleküle in Betracht kommt, geschieht erst bei höheren Temperaturen (vergl. diese Nr. *d* und Fussn. 628). Es folgt erst intramolekulare Strahlung bei festgebundenen, intraatomare und intramolekulare bei lose gebundenen Molekülen, wenn die lebendige Kraft der besprochenen Teile anfängt in Betracht zu kommen. Es kann schliesslich die lebendige Kraft der Elektronen je der eines Gasmoleküls gleich werden.

657) Dass die für die Vergrösserung der inneren Strahlungsenergie eines Gases zu verwendende Energie bei nicht zu hohen Temperaturen und zu kleinen Drucken verschwindend klein ist, findet *Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 29 (1907), p. 543. Ebenso *Einstein* (Nr. 74c) für die Resonatoren, welche die Strahlung für genügend kleine Frequenzen (etwa $\lambda > 4,8 \mu$ bei $T = 300$) vermitteln (vergl. Nr. 74c).

658) Das Bild lässt sich mit Fussn. 661 gut vereinen.

Änderungen von κ_A nach einem geeigneten Gesetz für die Lockerung atomfester Bindungen mit T entsprechen relative Bewegung verschiedener Teile der Gesamthülle gegen einander und relative Verrückung der Atome in Folge der Hüllenbewegungen. Nach *J Jeans*, *The Dynamical Theory of Gases*, Cambridge 1904, wäre die Dämpfung der die Lichtausstrahlung bewirkenden Bewegungen so stark, andererseits die Übertragung der lebendigen Kraft der Bewegungen der Schwerpunkte des Moleküls oder der Atome, bzw. deren Rotationen, auf jene so langsam [vergl.

c) Die von der Theorie der zyklischen Bewegung ausgehenden Berechnungen von *van der Waals* ⁴⁹⁸⁾ führen bei gegeneinander beweglichen Atomen auf andere, den Beobachtungen besser entsprechende Beziehungen von α_A zu der Anzahl der Atome als die von *Boltzmann* ⁶⁵⁹⁾. Die der Mechanik entlehnten Grundlagen der Rechnungen von *van der Waals* und *Boltzmann* sind aber dieselben. Es ist dieser Unterschied denn auch darauf zurückzuführen, dass *van der Waals* annimmt, dass die zwei- und mehratomigen Moleküle beim Stoss nicht in Drehung gebracht werden können, indem er bei der Aufstellung der gesamten lebendigen Kraft des Moleküls nur ganz bestimmte Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls gegen einander in Betracht zieht ⁶⁶⁰⁾. Dieses schliesst eine neue, nicht ausgesprochene Hypothese ein, die nach e nicht mit der gewöhnlichen Mechanik zu vereinen ist.

d) In dem vorigen ist schon betont, dass nicht alle Freiheitsgrade sich immer an der spezifischen Wärme beteiligen. Man hat am Molekül im Allgemeinen zu unterscheiden: Freiheitsgrade, die sowohl am Wärmegleichgewicht sich beteiligen als für die Zustandsgleichung bestimmend sind, solche die für die Zustandsgleichung ohne Interesse sind, und solche die sich nicht am Wärmegleichgewicht beteiligen (vergl. Fussn. 664).

F. Hasenöhrl, Wien Sitz.-Ber. [2a] 119 (1910), p. 1327], dass die lebendige Kraft derselben für die spezifische Wärme als verschwindend klein angesehen werden kann, während die in der zur Bestimmung von γ verwendeten Zeit (vergl. Fussn. 650) auf jene Bewegungen übertragene lebendige Kraft ebenfalls ausser Betracht gelassen werden kann, oder nur soweit in Betracht kommt, dass dadurch für harte Moleküle (Kugel, Rotationskörper u. s. w.) eine kleine Änderung der von *Boltzmann* abgeleiteten Werte (Fussn. 661) hervorgerufen werden kann.

659) Bei einem zweiatomigen Gas findet *van der Waals* [e] März 1901, p. 599, z. B. für α_A den Wert $\frac{7}{8}$, der mit der Beobachtung, die im Mittel 1,41 bei 0°C , vergl. Gl. (98), gibt, übereinstimmt, während *Boltzmann* [b] p. 132 bei einem solchen mit gegeneinander beweglichen Atomen $\frac{9}{7}$ findet.

Erwähnt sei noch, dass *van der Waals* für H_3N die Konstitution H_3 als Stern um N als Schwerpunkt findet.

660) Für zweiatomige Moleküle, wenn α_w (Nr. 43a) = konst. gesetzt wird, nur radiale Bewegungen der Atome, wenn α_w proportional T (Nr. 43b), soll dazu noch eine Bewegung senkrecht zur Verbindungslinie angenommen werden; für dreiatomige siehe *van der Waals* [e] April 1901, p. 615 und 618. Vergl. auch *H. Staigmüller*, Ann. Phys. Chem. 65 (1898), p. 655.

Die Annahmen sind an und für sich unverträglich mit derjenigen *van der Waals'scher* Atome (Nr. 39b), und auch mit der unter b angegebenen Auffassung sind sie im Allgemeinen nicht zu vereinen.

Wie wir in Nr. 55 und 56 gesehen haben, ergeben die Experimente auf zweierlei Weise weitere Abweichungen von dem nach a auf Grund des Theorems der gleichen Verteilung der kinetischen Energie, wenn für die potentielle Energie die in Fussn. 651 formulierte Bedingung erfüllt ist, anzunehmenden einfachen Verhalten: erstens wird, wenn man nur auf Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur achtet, in vielen Fällen γ_{vAM} nicht als ganzes Vielfaches von $\frac{1}{2} R_M$ gefunden, sodann ist auch die aus Nr. 55 und 56 sich ausser für die einatomigen Moleküle ergebende Veränderung von κ_A mit der Temperatur, die im Allgemeinen bei den mehr zusammengesetzten Molekülen stärker in den Vordergrund tritt⁶⁶¹⁾ als bei den einfacher zusammengesetzten⁶⁶²⁾, nicht im Einklang mit einer vollständigen Beteiligung eines jeden Freiheitsgrades, die sich bei der genannten Voraussetzung bezüglich der potentiellen Energie in diesen ganzen Vielfachen aussprechen würde. Boltzmann⁶⁶³⁾ bringt letzteres in Verbindung mit Eigentümlichkeiten der Freiheitsgrade der inneren Bewegungen, die bei höheren Temperaturen die Ausstrahlung vermitteln. Für diese denkt er sich⁶⁶³⁾, dass bei den nicht hohen Temperaturen die für das Einsetzen des Momentoidengleichgewichts nötige Zeit gross ist gegen die für eine Bestimmung der spezifischen Wärme erforderliche (vergl. Jeans Fussn. 658). Es sollte dann bei den Zwischen-

661) Man wäre geneigt, dies der grösseren Nähe der Dissoziationstemperatur zuzuschreiben. Andererseits dürfte, wenn man von dem in f zu behandelnden absieht, die Vermutung naheliegen, dass bei Extrapolation nach $T = 0$ für κ_A ein Grenzwert erreicht wird, der entweder 1,66 oder 1,40 oder 1,33 [vollkommene Kugeln (A, He), zwei unverrückbar verbundene Kugeln, Rotationskörper (H_2 , O_2 , N_2 , CO), starrer Körper willkürlicher Form (Boltzmann [b] p. 129)] ist. Wenn nach *le Chatelier* (Nr. 56b) für CO_2 (für H_2O vergl. Nr. 56b) derselbe Limitwert als für H_2 gefunden werden sollte (vergl. Fussn. 644), so dürfte dies für eine Konstitution CO.O (Hüllen mit gemeinsamer Rotationsachse) sprechen. (Ähnliches für SO_2 nach *Pier*, Nr. 56b). Wenngleich CO_2 nicht ganz der *le Chatelier*'schen Annahme zu entsprechen scheint, so wäre doch eine Konstitution CO.O mit den neueren Messungen (besonders nach f) in Einklang zu bringen, wenn man nur die Bindung von CO durch das Eintreten des zweiten O als etwas gelockert annehmen würde (vergl. *Stark* Fussn. 308). Vergl. dagegen die Extrapolation von *Nernst* Nr. 56b, die er auf Grund seiner Dampfspannungsformel mit der spezifischen Wärme des festen Zustandes in Verbindung stellt, und weiter die jüngere auf Grund der *Einstein-Nernst*'schen Theorie der spezifischen Wärme ebenda.

662) Dem entsprechend wären die leichter zerlegbaren Moleküle mehr kompressibel, die schwer zerlegbaren mehr als starre Körper zu betrachten.

663) Boltzmann [b] p. 131.

temperaturen der experimentell beobachtete Wert von κ_A von der Beobachtungsdauer abhängig gefunden werden ⁶⁶³), wofür experimentelle Belege aber ausstehen ⁶⁶⁴). Auch die Annahme, dass für die potentielle Energie die obengenannte (in Fussn. 651 formulierte) Voraussetzung nicht erfüllt ist, kann z. B. für ein zweiatomiges Gas die kontinuierliche Zunahme [siehe Gl. (98)] von γ_{vAM} von $\frac{5}{2} R_M$ ab nicht erklären.

e) Der in *a* erörterten *Boltzmann'schen* Theorie hat sich *Kelvin* ⁶⁶⁵) schroff gegenübergestellt, indem er einige Fälle von Bewegung materieller Punkte vorführte, in denen er das Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie nicht erfüllt fand und demgemäss dieses Theorem als ungültig ansah ⁶⁶⁶). Einerseits haben aber die theoretischen Ausführungen nach den Methoden der statistischen Mechanik (Nr. 46), besonders die Arbeit von *Gibbs* [e], klar zum Vorschein gebracht, dass jedem System, das den *Hamilton'schen* Gleichungen der Mechanik unterliegt, wenn nur die Zahl der Freiheitsgrade wie bei einem System von Molekülen, mit dem wir physikalisch zu experimentieren im Stande sind, genügend gross ist, was seine Mittelwerte betrifft, dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie unterworfen ist. Andererseits haben die Beobachtungen der *Brown'schen* Bewegung (vergl. Fussn. 173) eine experimentelle Bestätigung jenes Theorems, besonders auch was die Verteilung der kinetischen Energie zwischen Rotationsbewegung und Translationsbewegung multimolekularer Teilchen betrifft ⁶⁶⁷), erbracht.

f) Die in *d* erörterten Schwierigkeiten zwingen dennoch dazu, das Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie bei den für die

664) *J. J. Thomson*, *Electricity and Matter*, Westminster 1904, p. 105, postuliert, dass die die Strahlung bzw. Absorption vermittelnden Bewegungen der Teilchen im Molekül ³⁰⁹) sich an der gleichen Verteilung der kinetischen Energie nicht beteiligen, indem er zwischen der Corpusculartemperatur (mittlere Energie dieser Bewegungen, Fussn. 52, vergl. die *subsidiären Temperaturen* von *Jeans*, Fussn. 658) und der Molekulartemperatur (Fussn. 52) keine Wechselwirkung voraussetzt. Vergl. aber *P. Lenard*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 243 Fussn. 3. Vergl. auch den Einfluss der Temperatur auf Absorption, *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, *Leiden Comm.* Nr. 103 (1908).

665) Lord *Kelvin*, *Baltimore Lectures*, London 1904, Appendix B.

666) Vergl. *Enc. V* 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28 und weiter *W. Peddie*, *Edinburgh Proc. Roy. Soc.* 26 (1906), p. 130, 27 (1907), p. 181, *P. Ehrenfest*, *Edinburgh Proc. Roy. Soc.* 27 (1907), p. 195, *M. Brillouin*, *J. de phys.* (4) 6 (1907), p. 32.

667) *J. Perrin*, *C. R.* 149 (1909), p. 549, *Physik. ZS.* 11 (1910), p. 470.

spezifische Wärme in Betracht kommenden Prozessen fallen zu lassen ⁶⁶⁸) und laufen in dieser Richtung zusammen mit den Schwierigkeiten, die sich in der Strahlungstheorie ergeben, wenn man bei der Ableitung einer Strahlungsformel an der Gültigkeit der *Maxwell-Lorentz*'schen Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes einerseits und an der gleichen Verteilung der kinetischen Energie im emittirenden Körper andererseits festhält ⁶⁶⁹). Dem entspricht, dass im Bild, welches wir in *b* entwickelten, die Prozesse, welche den Übergang einer atomfesten Verbindung in einer Bindung, bei welcher Beteiligung an dem Wärmegleichgewicht möglich wird, bewirken, derselben Art gesetzt sind wie die, welche die Beteiligung des Atoms eines einatomigen Stoffes an dem Strahlungsgleichgewicht beherrschen. Dass diese Prozesse ausserhalb der gewöhnlichen Mechanik und Elektrodynamik stehen, ist durch die Einführung des *Planck*'schen *elementaren Wirkungsquantums* klar geworden, welche die Schwierigkeiten in der Strahlungstheorie, wenn man von der Deutung dieses Quantums absieht, aufhebt, und dasselbe für die Theorie der spezifischen Wärme leistet. Der freie Austausch von Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden wird nämlich bei dieser Auffassung dadurch beschränkt, dass das Molekül, was seine Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, nach Art der *Planck*'schen Resonatoren nur im Stande ist, eine ganze Zahl von ihrer Frequenz an Grösse proportionalen *Energieelementen* auszutauschen (vergl. Fussn. 833). Diese Anwendung wurde zuerst von *Einstein* auf die festen Stoffe gemacht (Nr. 74c) und ist sodann von *Nernst* ⁶⁴³) auf die Gase übertragen. Da die spezifische Wärme des Fluidzustandes mit der des glasigen Zustandes

668) Vergl. *M. Planck*, *J. de phys.* (5) 1 (1911), p. 345. Die Ausführungen *Boltzmann*'s (diese Nr. e) und besonders *Jean*'s ⁶⁶⁸) gingen praktisch schon dahin, jenem Theorem seine Gültigkeit zu entnehmen. Wir weisen hier schon auf die bald zu erwartende Veröffentlichung der Beratungen des Kongresses *Solvay*, der im November 1911 in Brüssel tagte und sich mit den Schwierigkeiten, welche auf die Quantentheorie geführt haben, sowie mit der weiteren Anwendung dieser Theorie beschäftigte.

669) *H. A. Lorentz*, *Nuovo Cim.* (5) 16 (1908), p. 5, *Physik. ZS.* 9 (1908), p. 562, vergl. *Physik. ZS.* 11 (1910), p. 1234, *O. Lummer* und *E. Pringsheim*, *Physik. ZS.* 9 (1908), p. 449, *J. H. Jeans*, *Physik. ZS.* 9 (1908), p. 853, *Phil. Mag.* (6) 17 (1909), p. 229, 20 (1910), p. 943, *W. Ritz*, *Physik. ZS.* 9 (1908), p. 903, 10 (1909), p. 224, *A. Einstein*, *Physik. ZS.* 10 (1909), p. 185, *W. Ritz* und *A. Einstein*, *Physik. ZS.* 10 (1909), p. 323, *J. D. van der Waals Jr.*, *Amsterdam Akad. Versl.* Jan. 1909, p. 659, *M. Planck*, *Ann. d. Phys.* (4) 31 (1910), p. 758, *W. Peddie*, *Phil. Mag.* (6) 22 (1911), p. 663. Vergl. auch *Enc. V 23*, Art. *Wien*, Nr. 7 und 18.

(vergl. Nr. 56e) kontinuierlich zusammenhängt, kann man jedenfalls nicht umhin, das im glasigen Zustand für die Bewegung der Vibratoren in dem Molekül anzunehmende Strahlungsgleichgewicht auch auf die Bewegung nach den inneren Freiheitsgraden in dem Molekül, wenn sich dieses im Fluid- (speziell auch in dem gasförmigen) Zustand befindet, anzuwenden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse für Gase (Nr. 55 und 56) auf Grund dieser Anschauungen hat *Bjerrum*⁶⁵¹) gegeben.

Nernst ist aber zu gleicher Zeit weiter gegangen, indem er annimmt, dass auch die Drehung des Moleküls nicht mehr durch die gewöhnliche Mechanik beherrscht wird, sondern dem *Planck'schen* Gesetz nach Maassgabe der Tourenzahl unterworfen ist. Die Entscheidung über diese Ansicht, bei welcher die Schwierigkeit, welche durch den Mangel an Symmetrie bei der Kraftwirkung der Atome bei Annäherung an einander verursacht wird, gehoben sein würde, die aber nicht zugleich an anderen Erscheinungen beurteilt werden kann, kann nur durch das Experiment gebracht werden, und die Rechnung ergibt, dass dieses nur bei H_2 unmittelbare Resultate verspricht (Nr. 55c γ).

IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Die Fundamentalgleichungen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben. a) Mit Hülfe der thermischen Zustandsgleichung (Abschn. II) und der kalorischen Grundgleichung (Abschn. III) lassen sich jetzt die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen (Nr. 3a) bilden. Wenn das Studium jener beiden Hilfsgleichungen, sowie der Beziehung des festen zu dem fluiden Zustand weiter vorgeschritten sein wird, werden die Fundamentalgleichungen gewiss eine grössere Rolle für das Verständnis der thermodynamischen Erscheinungen spielen als bis jetzt. Insbesondere dürfte die thermische Zustandsgleichung, jetzt noch der Mittelpunkt der molekulartheoretischen Betrachtungen, weiterhin, wie dies bei der Behandlung derselben nach den Methoden der statistischen Mechanik schon der Fall wird, nur als eine abgeleitete Gleichung erscheinen, die aus einer die Eigenschaften, insbesondere die Entropie des betreffenden Systems

mehr unmittelbar ausdrückenden Fundamentalgleichung hervorgeht. Bis jetzt dienen die Fundamentalgleichungen einkomponentiger Stoffe hauptsächlich zum Zweck graphischer übersichtlicher Darstellung und Behandlung des fluiden und festen Zustandes. Dementsprechend wollen wir uns darauf beschränken, die Fundamentalgleichungen in algebraischer Form aufzustellen für den Fall, dass als thermische Zustandsgleichung die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w und als kalorische Grundgleichung die einfache Form $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gilt, und weiter nur auf die graphische Behandlung der Fundamentalgleichungen eingehen.

Die Fundamentalgleichungen ergeben sich (vergl. Nr. 53a) für den gedachten Fall aus

$$u = K_u + \gamma_{vA} T - \frac{a_w}{v},$$

$$s = K_s + \gamma_{vA} \ln T + R_w \ln (v - b_w),$$

$$\mathfrak{F}_{vT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{a_w}{v}, \quad (102)$$

$$\mathfrak{F}_{sp} = K_u + \gamma_{vA} T + R_w T \frac{v}{v - b_w} - \frac{2 a_w}{v},$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{pT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) + R_w T \frac{v}{v - b_w} \\ - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{2 a_w}{v}, \end{aligned}$$

$$\text{wo } K_u = u_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} T_0 + \frac{a_w}{v_0}, \quad (103)$$

$$K_s = s_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} \ln T_0 - R_w \ln (v_0 - b_w).$$

Von den Fundamentalgrößen ist in Gl. (102) nur \mathfrak{F}_{vT} in den gehörigen, jedesmal durch die an \mathfrak{F} angehängten Indizes angezeigten, unabhängigen Variablen (Nr. 3a und Fussn. 59) explizite gegeben. Die für die explizite Aufstellung der anderen Fundamentalgleichungen nötige Elimination gelingt in endlicher Form nur für $\mathfrak{F}_{sv} = u$, und zwar gibt sie für diese

$$u = K_u + \gamma_{vA} e^{\frac{s - K_s}{\gamma_{vA}}} (v - b_w)^{-(\alpha_A - 1)}. \quad (104)$$

b) Die *Fundamentalfächen* stellen U als Funktion von S und V (*Energiefläche*, vergl. Tafel II Fig. 31, 32 und 33), \mathfrak{F}_{vT} als Funktion

von V und T (*Arbeitsfläche, Fläche der freien Energie*), \mathfrak{F}_{Sp} als Funktion von S und p [*Enthalpiefläche* ⁶⁷⁰], \mathfrak{F}_{pT} als Funktion von p und T (*Potentialfläche*, vergl. Fig. 29) dar ⁶⁷¹).

Die wichtigste von diesen ist die Energiefläche, die auch wohl kurzweg *die Gibbs'sche Fläche* genannt wird. Ihre Gleichung ist für den Fall, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , und $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gelten, in Gl. (104) gegeben. Sie hat den Vorteil, dass sie einblättrig und eine ihrer senkrechten Projektionen

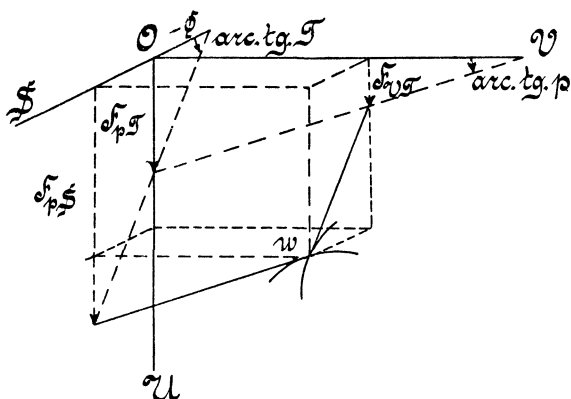


Fig. 22.

das wichtige S, V -Diagramm ⁶⁷²) ist, weiter ist es die einzige Gibbs'sche Tangentialfläche für einen einkomponentigen Stoff (Nr. 8, 10 und Fussn. 98) ⁶⁷³).

Von den 8 thermodynamischen Grössen $V, S, U, p, T, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$, werden die drei ersten für jeden Zustand unmittelbar durch die Koordinaten der Fläche gegeben. Auch die andern fünf sind an derselben einfach abzulesen. Fig. 22 bringt die dazu dienende Konstruktion, welche den Gleichungen in Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16 entspricht, zum Ausdruck ⁶⁷⁴) ⁶⁷⁵).

670) Für \mathfrak{F}_{Sp} wurde von *Kamerlingh Onnes* [Leiden Comm. Nr. 109 (1909), p. 3 Fussn. 2] der Namen *Enthalpie* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 596). In der technischen Thermodynamik findet man die Namen *Wärmeinhalt für gleichen (besser konstanten) Druck*, *R. Mollier*, ZS. d. Ver. d. Ingenieure 48 (1904), p. 271, und *Erzeugungswärme für konstanten Druck*, Enc. V 5, Art. *Schröter*.

671) Was den Nutzen derselben betrifft, siehe Nr. 6b, weiter Nr. 53 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16.

672) Siehe Fussn. 72 und 77. Weiter *Gibbs* [a] p. 330 und Fussn. 90.

673) *Planck* ⁶¹⁹) sieht S als Funktion von U und V (Nr. 46b) als die allgemeinste Zustandsgleichung an, weil U und V (entgegen p und T) für jede bestimmte Stoffmenge, auch wenn dieselbe nicht eine nach Nr. 1a definierte Phase, oder einen Komplex derselben, bildet, definiert ist.

674) Vergl. *van der Waals* [d] p. 112. Eine entsprechende graphische Ableitung von \mathfrak{F}_{pT} bei *Maxwell* [a] p. 199, *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253.

675) Die Figuren sind hier schematisch gezeichnet. Für die numerisch exakte Darstellung siehe Nr. 63, *D. Goldhammer*, Moskau Abh. d. Univ., 1884, Beibl. 10

Die an den Punkt w gelegte Tangentialebene gibt durch die Neigung der der S, U -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene T , durch die der U, V -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene p . Die U -Ordinaten der Schnittpunkte der ersten Tangente mit der U, V -, der zweiten mit der U, S -Ebene, und der

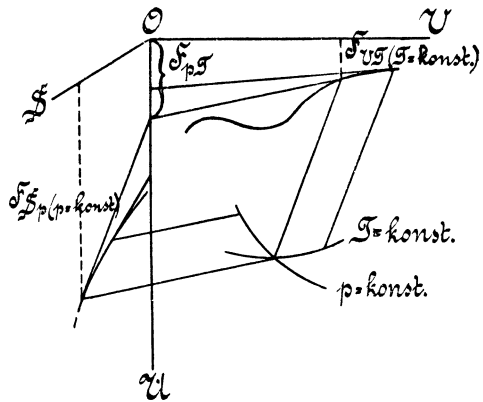


Fig. 23.

Berührungsebene mit der U -Achse geben \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} . Die Beziehungen $\mathfrak{F}_{VT} = U - TS$, $\mathfrak{F}_{Sp} = U + pV$ und $\mathfrak{F}_{pT} = U + pV - TS$ sind in der Figur unmittelbar abzulesen. Die von Planck⁶⁷⁶⁾ benutzte Funktion $\Phi = -\mathfrak{F}_{pT}/T$ ebenfalls. Fig. 23 bringt einen kleinen Teil einer Isotherme sowie einer Isobare zur Anschauung⁶⁷⁵⁾; beide sind Schattenlinien für Licht, welches der U, S - oder U, V -Ebene parallel einfällt in der T oder p entsprechenden Neigung. Es sind weiter zwei aufeinander folgende Tangenten aus jedem Bündel sowie eine \mathfrak{F}_{VT} , V -Isotherme in der U, V -, und eine \mathfrak{F}_{Sp} , S -Isobare in der U, S -Ebene gezogen. Man entnimmt der Figur sogleich (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16)

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{VT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} -p dV, & \mathfrak{F}_{pT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} V dp, \\ \mathfrak{F}_{Sp} (p = \text{konst.}) &= \int_{p = \text{konst.}} T dS, & \mathfrak{F}_{pT} (p = \text{konst.}) &= - \int_{p = \text{konst.}} S dT. \end{aligned} \quad (105)$$

p. 333, und auch *W. P. Boynton*, Phys. Review 11 (1900), p. 291 und 20 (1905), p. 259, der verschiedene Durchschnitte der Fundamentalflächen, nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w berechnet, vorführt.

Für die Diagramme ist der Nullpunkt der Entropie (vergl. Nr. 58) immer so genommen, dass für die betrachteten Zustände S positiv ist. Für Berechnungen in Verbindung mit dem Gesetz korrespondirender Zustände werden am einfachsten U und S im kritischen Punkt $= 0$ gesetzt (vergl. Fussn. 697). Wenn man sich den experimentellen Daten für kleine Dichten und gewöhnlicher Temperatur möglichst eng anschließen will, ist es besser, als Nullpunkt den Normalzustand, bzw. den theoretischen Normalzustand zu wählen. Vergl. für einen anderen Nullpunkt Nr. 74e.

676) *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 32 (1887), p. 469, [a] p. 116. Diese Funktion wurde auch schon eingeführt von *F. Massieu*, Paris C. R. 69 (1869), p. 858,

zugleich mit der Funktion $-\frac{\mathfrak{F}_{VT}}{T}$, aber später [Mém. présentés à l'Acad. des Sciences

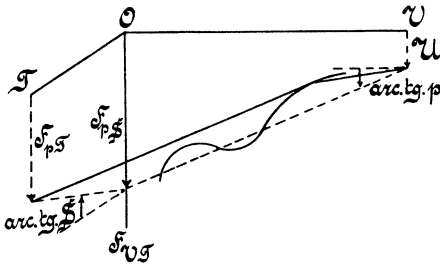


Fig. 24.

auf den anderen Fundamentalflächen diejenigen der Grössen S, V, p, T , welche nicht zu den Koordinaten gehören, durch die erste und zweite Tangente gegeben, entspricht der Abschnitt der Berührungsebene jener Fundamentalgrösse, in deren Darstellung die Koordinaten nicht eingehen, und die zwei andern Abschnitte den restierenden Fundamentalgrössen (U ist als \mathfrak{F}_{SV} zu bezeichnen, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16).

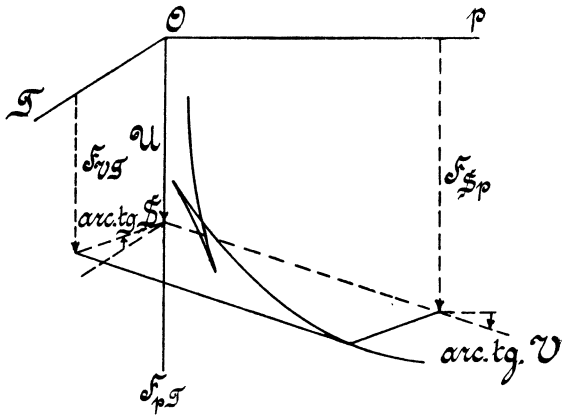


Fig. 25.

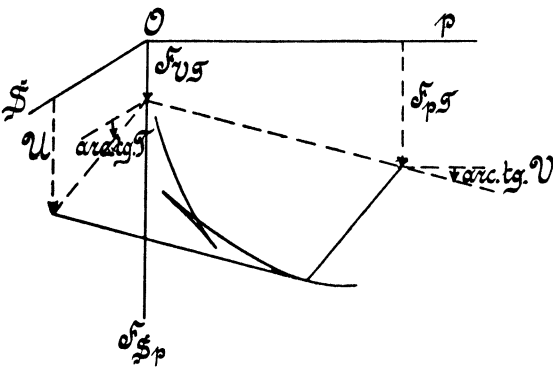


Fig. 26.

fläche oder der Potentialfläche zu γ_p .

Da die Fläche in w (Fig. 22) konvex gegen die abnehmenden U gezeichnet ist, entspricht w nach Nr. 10b einem stabilen homogenen Gleichgewicht; d in Fig. 27 stellt ein labiles vor.

c) In ähnlicher Weise wie bei der Energiefläche werden

Fig. 24, 25, 26 geben dies an. Auch sind aus diesen Figuren Integralformeln, welche Gl. (105) entsprechen, zu entnehmen ⁶⁷⁵).

Die Krümmung der Isopyknen der Energiefläche oder der Arbeitsfläche steht in Beziehung zu γ_V , die der Isobaren der Enthalpie-

22 (1876)] auf einen Vorschlag *Bertrand's* von ihm verlassen für die zu einfacheren Formeln führenden Funktionen — \mathfrak{F}_{VT} und — \mathfrak{F}_{PT} .

59. Beziehung der Fundamentalfächen, sowie der aus denselben abgeleiteten ebenen Diagramme unter einander. *a*) Diese Beziehungen sind in Nr. 8 allgemein für verwandte graphische Darstellungen angegeben. Man hat, um auf diesen speziellen Fall überzugehen, dort für α , für β und für γ je eine der Grössen $p, V, T, S, U, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$ gewählt zu denken. Zeichnen wir z. B. auf die Energiefläche das doppeltkrummlinige Netz *a*) der T - und der S -, *b*) der p - und der V -Linien ⁶⁷⁷⁾ und zeichnen darin den *Carnot*'schen Kreisprozess, projizieren das Netz und die Zeichnung *a*) auf die U, S -, *b*) auf die U, V -Ebene, transformieren dann die krummlinigeradlinigen Diagramme *a*) in ein rechtwinkliges T, S -, *b*) in ein rechtwinkliges p, V -Diagramm, so gibt *a*) das Rechteck (vergl. Fussn. 77), welches die im Prozess verbrauchte Wärme, *b*) das bekannte im Allgemeinen krummlinige Viereck, welches im Indikatordiagramm die Arbeit vorstellt ⁶⁷⁸⁾.

Im Allgemeinen kann man sich auf der U, S, V -Fläche leicht orientieren über den Lauf von irgend einer der obigen 8 Linien $\alpha = \text{konst.}$ in einem aus zwei andern $\beta = \text{konst.}, \gamma = \text{konst.}$ gebildeten rechtwinkligen Diagramm.

b) Weiter ist auch aus Nr. 58 zu ersehen, wie man durch Deformation der Energiefläche die \mathfrak{F}_{VT} -, \mathfrak{F}_{Sp} -, \mathfrak{F}_{pT} -Flächen erhalten kann. Für die \mathfrak{F}_{VT} -Fläche ist dies sehr einfach. Ähnlich erhält man die \mathfrak{F}_{pT} - aus der \mathfrak{F}_{Sp} -Fläche. Da im Fluidgebiet im Allgemeinen zu demselben Druck drei Volumina gehören und die \mathfrak{F}_{pT} - und \mathfrak{F}_{Sp} -Flächen (vergl. Fig. 27) dreiblättrig sind, ist die Deformation der U - oder der \mathfrak{F}_{VT} -Fläche in eine der \mathfrak{F}_{pT} - oder \mathfrak{F}_{Sp} -Flächen eine sehr komplizierte. Einfacher ist die Beziehung durch homographische Transformation der Polarreziproken in Bezug auf eine Kugel von \mathfrak{F}_{pT} zu U , und von \mathfrak{F}_{Sp} zu \mathfrak{F}_{VT} , sodass einem Punkt in dem einen Gebilde eine Ebene in dem andern entspricht, einer zweifachen Berührungsebene ein Doppelpunkt, einer zweifachen Tangente wieder eine zweifache Tangente (vergl. Nr. 14c), wie aus den Fig. 23, 24, 25, 26 in Nr. 58 einleuchtet ⁶⁷⁹⁾.

677) Es sind dies nach Fussn. 71 die Linien $T = \text{konst.}$ u. s. w.

678) Für das dritte für die Technik wichtige ebene, das *Mollier*'sche \mathfrak{F}_{Sp}, S -Diagramm vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 6. Dieses Diagramm wird auch schiefwinklig genommen, um übersichtlich zu sein, *R. Mollier*, Fussn. 670.

679) *Brunhes*, Einleitung zu *Gibbs* [d], p. 12. Nach *G. H. Bryan*, Thermodynamics, Leipzig 1907, p. 95, bekommt man aus der U, S, V -Fläche die \mathfrak{F}_{VT}, V, T -,

tätslinie ist (Nr. 7a, 17c und Fig. 14), abgegrenzt von den metastabilen und stabilen. Die Gestalt der entsprechenden Falte (Nr. 11) zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand wird näher gezeigt von der $a d b$ entsprechenden Isotherme $a' d' b'$ im \mathfrak{F}_{VT} , V -Diagramm; k zeigt den kritischen Punkt (Nr. 9b und 16), Faltenpunkt (Nr. 12) der Liquid-Gasfalte.

Die Isobare $p_{\text{koex } T}$ schneidet (vergl. Nr. 16) dreimal die Isotherme T^{680}). In k sieht man Isotherme und Isobare, indem sie einander durchschneiden, sich nach Gl. (10) und zugleich die Konnodale (und Spinodale) berühren (vergl. Fussn. 103 und Nr. 8b).

61. Das Maxwell'sche Kriterium für die gesättigte Koexistenz zweier Phasen. In der vorigen Nummer wurde ausgegangen von der Bedingung, dass die bei T gesättigt koexistirenden Phasen a und b

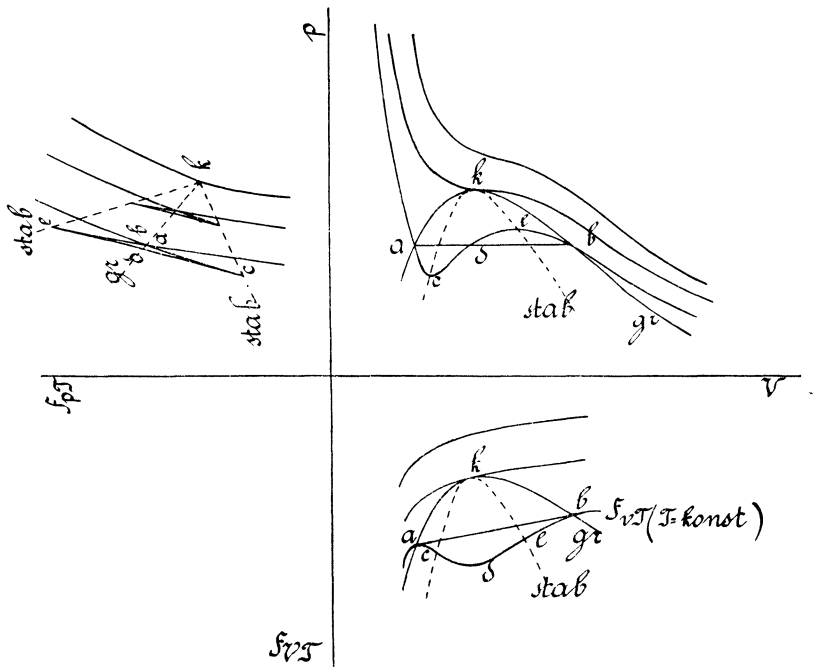


Fig. 28.

Konnoden für die T entsprechend geneigte Ebene doppelter Berührung sind. Dieselben, Flüssigkeit und Dampf (v_{liq} und v_{vap}), entsprechen aber,

680) Die Isothermen und Isobaren gehen über den Kamm, der dem Flüssigkeitszustand entspricht. Näheres über den Bau des Flüssigkeitskammes Nr. 63.

Fig. 27, auch den Berührungspunkten der T entsprechend auf der U, V -Ebene geneigten Ebene mit der Isotherme T als Raumkurve (Nr. 59a), und weiter den Berührungspunkten a' und b' der an die Isotherme im \mathfrak{F}_{vT}, V -Diagramm (vergl. Fig. 28) gezogenen Doppeltangente. \mathfrak{F}_{vT} ist nämlich eine *Gibbs'sche* Tangentialkurve (Nr. 14). Es folgt aus Fig. 28 und der Integralformel (105) sogleich

$$\mathfrak{F}_{vT\text{liq}} - \mathfrak{F}_{vT\text{vap}} = \int_{v_{\text{vap}}}^{v_{\text{liq}}} - \frac{p}{T = \text{konst.}} dv = p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}). \quad (106)$$

Es ist diese Gl. ein besonderer Fall der Gl. (3). Dieselbe stellt das schon Nr. 17b behandelte *Maxwell'sche* Kriterium vor.

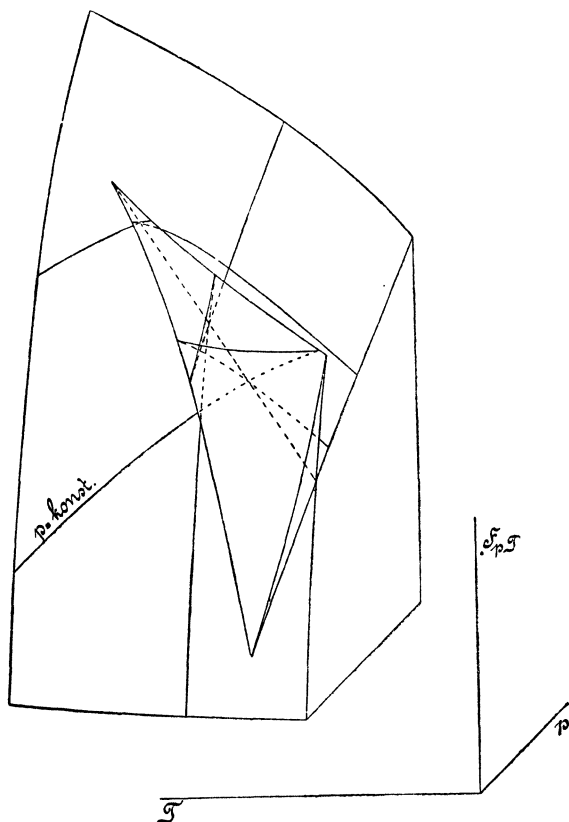


Fig. 29.

Setzt man in der Gl. (2) und in Fig. 3 $\alpha = s$, $\beta = v$, so kommt

$$s_{\text{vap}} - s_{\text{liq}} = \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}) \text{ oder } \lambda = T \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}), \quad (107)$$

die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung⁶⁸¹⁾ für die gesättigte Liquid-Gaskoexistenz.

Wir betrachten jetzt noch die graphische Darstellung dieser Koexistenz mit Hilfe des thermodynamischen Potentials (Abschnittes \mathfrak{F}_{pT} Fig. 22). Nach Nr. 14c, wo $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_{sv}$, $\alpha = s$, $\beta = v$, also $\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F}_{pT}$ zu setzen, werden die Isothermen im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm für die koexistierenden Phasen einen Doppelpunkt (Fig. 25 und 28) aufweisen. Ebenso steht es mit den Isobaren im \mathfrak{F}_{pT} , T -Diagramm. Die \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche wird mit den Isobaren in Fig. 29 (vergl. Fussn. 133) dargestellt⁶⁸²⁾ ⁶⁸³⁾. gr in Fig. 28 gibt die Grenzlinie; zu dieser ist das heterogene Gebiet im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm zusammengefallen (Nr. 8e); sie endet da im kritischen Punkt k , die Projektion der Grenzlinie auf der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche auf die p , T -Ebene gibt die *Dampfspannungslinie im p , T -Diagramme*⁶⁸⁴⁾ (vergl. Fig. 17). Figur 28⁶⁸⁵⁾ ⁶⁸⁶⁾ ⁶⁸⁷⁾ erläutert die Bildung von Gl. (106), und den Zusammenhang des \mathfrak{F}_{pT} , p und des \mathfrak{F}_{vT} , V -Diagrammes, sowie deren Beziehung zum Gleichgewicht zweier Phasen⁶⁸⁸⁾.

62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums.

a) Bei den in Nr. 31 angestellten Betrachtungen über die mechanische

681) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138) und Fussn. 31.

682) Diese Fläche wurde schon gezeichnet von *P. Duhem*, Trav. et Mém. des Fac. de Lille 1 (1891), 5ième mémoire, p. 82.

683) Fig. 28 und Fig. 29 unterscheiden sich dadurch, dass in letzterer im kritischen Punkt k $s = 0$ angenommen ist (vergl. Fussn. 675), in der ersteren behufs der Deutlichkeit der Zeichnung für das dargestellte Gebiet überall $s > 0$.

684) Vergl. das p , T -Diagramm der Isopyknen (Nr. 42); bei der Durchschneidung einer v -Linie mit der Grenz(Dampfspannungs)linie liest man die zu v als v_{vap} oder v_{liq} gehörende T_{koex} und p_{koex} ab.

685) Der kritische Punkt ist ein Punkt der Flecnodale, nicht aber der Spinodale, auf der \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche, und also kein Faltenpunkt (Nr. 12) für diese Fläche, die nicht eine Tangentialfläche, sondern eine aus Tangentialkurven (Nr. 14) gebaute Fläche ist.

686) Die Punkte c und e sind Rückkehrpunkte im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm.

687) Der kritische Punkt auf der \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche hat sehr eigentümliche Eigenschaften. Vergl. Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, p. 41.

688) *stab* ist die Stabilitätslinie, entsprechend *spin* von Fig. 27. Die Betrachtungen von *Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 114 (1905), p. 167, vergl. Fussn. 548, über die Stabilität der Phase für adiabatische u. s. w. Zustandsänderungen, sind unvollständig, weil nicht auf alle Änderungen, die innerhalb einer Phase, der keine Wärme zu- bzw. abgeführt wird, möglich sind, Rücksicht genommen wird.

Ähnlichkeit haben wir schon Moleküle in's Auge gefasst, in deren Innerm mechanische Vorgänge stattfinden ²⁹⁵). Für die thermische Zustandsgleichung kommen diejenigen, welche die Ansammlung von Energie im Molekül bei steigender Temperatur nach Maassgabe der κ_A bestimmenden Freiheitsgrade betreffen, nur indirekt in Betracht, in so weit mit denselben nur die, gegen die durch Unterschiede in κ_A bedingten kleinen Abweichungen verschiedener normaler Stoffe vom Korrespondenzgesetze (vergl. Nr. 43 und Nr. 38, sowie Nr. 57) zusammenhängen (vergl. für diese Nr. 65). Sehen wir von letzteren ab, so ist also die Wärmetönung bei korrespondirenden isothermischen Prozessen eine korrespondirende, obgleich die gedachten und relativ bedeutenden Vorgänge im Molekül dies nicht sind. Anders ist es bei Prozessen mit sich ändernder Temperatur. Den Vorgängen im Molekül bei dieser Änderung entspricht bei korrespondirenden Änderungen eine Wärmemenge, welche im Allgemeinen nicht korrespondierend ist. Nur in dem Fall, dass das Verhältnis der gesammten Energiezunahme des Moleküls zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung, also κ_A , für die zu vergleichenden Stoffe denselben Wert hat, werden alle korrespondierend eingeleiteten und unter korrespondirenden äusseren Bedingungen fortgesetzten, kurz *korrespondierend geleiteten*, thermodynamischen Prozesse korrespondierend verlaufen. So z. B. die korrespondierend geleiteten adiabatischen. *Normale Stoffe mit demselben κ_A* (weniger streng: derselben Anzahl von Freiheitsgraden im Molekül) sind ⁶⁸⁹) *nicht nur thermisch sondern auch thermodynamisch ähnlich*, d. h. korrespondirenden Wegen auf der p, V, T -Fläche entsprechen gleiche Entropieänderungen (Dimension nach $[L Z M]$ Null, wenn die Temperatur als lebendige Kraft gemessen wird) und korrespondierende Änderungen der Energie ⁶⁹⁰). Auf den reduzierten Energieflächen bilden sich korrespondierend geleitete Prozesse durch dieselben Linien ab.

Da der *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c, 90) bei kleinen Drucken (Nr. 90c) bei gewöhnlicher Temperatur für H_2 positiv, für andere zweiatomige Gase negativ ist, folgt ⁶⁸⁹) aus diesem Satz bei jenen Drucken ein

689) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 (wie schon in Nr. 20c erwähnt und in Fussn. 207 zitiert).

690) Auch abgeleitet von *G. Darzens*, Paris C. R. 123 (1896), p. 940, vergl. Fussn. 256.

Inversionspunkt ⁶⁹¹⁾ dieses Effektes für diese letzteren sowie auch für H_2 ⁶⁹²⁾.

b) Es ergibt sich ⁶⁸⁹⁾ weiter, dass man nach diesem Satz die Anwendbarkeit von Apparaten für die Verflüssigung eines schwer zu verflüssigenden Gases angenähert studieren kann mit leichter zu handhabenden Gasen. Man hat dazu den Apparat zusammen mit dem speisenden Gas, d. h. zusammen mit dem eingeführten System von Molekülen, als ein einziges dem Ähnlichkeitssatz unterliegendes System aufzufassen, welches man mit einem andern korrespondierenden vergleicht ⁶⁹³⁾. Wenn es z. B. gelingen soll, mit einem Apparat flüssigen Wasserstoff zu sammeln, so muss in einem korrespondierenden Apparat ⁶⁹⁴⁾ in einer korrespondierenden Zeit eine korrespondierende Menge von flüssigem Stickstoff sich sammeln, wenn man in den Apparat bei korrespondirender Temperatur eine korrespondierende Menge von diesem Gase unter korrespondirendem Druck einführt.

Vorversuche dieser Art waren es, die bei der Einrichtung des Wasserstoffzyklus (Nr. 20c) von *Kamerlingh Onnes* gemacht wurden. Auch *Dewar* (Nr. 20c) war bei seinen Versuchen, die zuerst zur Verflüssigung des Wasserstoffs führten, in dieser Richtung von dem *van der Waals'schen* Korrespondenzgesetz inspiriert ⁶⁹⁵⁾.

Bei der Verflüssigung des Heliums (Nr. 20d) wurde wiederum nach dem soeben entwickelten Satz verfahren, indem als Ausgangspunkt für

691) Der in dieser Weise vorhergesagte Punkt war schon zu finden in den *van der Waals'schen* Formeln [a] p. 123. Vergl. auch die spätere Arbeit Fussn. 705.

692) Eine Abkühlung für H_2 , aber bei Expansion von 110 Atm ins Vakuum, wurde zuerst von *Olszewski* beobachtet, *Krakau Anzeiger*, 1901, p. 453, *Ann. d. Phys.* (4) 7 (1902), p. 818. Vergl. Nr. 90a für die Frage, ob diese Versuche sich tatsächlich auf den *Joule-Kelvin*-Prozess beziehen.

693) Unter dem Ähnlichkeitssatz fallen auch die sehr komplizierten turbulenten Bewegungen, die, wie z. B. bei dem Wärmeaustausch in einer *Hampsonspirale* (Nr. 20c), für das Ergebnis sehr wichtig sein können. Man wird in anderer Hinsicht aber die Betrachtungen gewöhnlich durch geeignete Annahmen vereinfachen. So wird man z. B. bei einer kupfernen Regeneratorspirale die Leitung der Wand in der Länge = 0, in der seitlichen Richtung = ∞ setzen.

694) Von korrespondierenden Dimensionen mit korrespondirender Wärmeleitung und weiter adiabatisch geschützt.

Bei den weiter im Text genannten Versuchen wurde der Stickstoff dem Sauerstoff vorgezogen wegen der mit letzterem bei Kompression auf 200 Atm bei Anwesenheit von Oel in den Pumpen zu befürchtenden Explosionen.

695) Vergl. *J. Dewar*, *Paris C. R.* 126 (1898), p. 1408, *Abstract opening address B. A.* 1902, p. 27.

die Einrichtung des Heliumzyklus die Erfahrungen mit dem eben erwähnten Wasserstoffzyklus dienten. Aus denselben war zu schliessen, dass es genügen würde, mit der Vorkühlung des Gases bis in die Nähe seines *Boyle*-Punktes (Nr. 76*b*), ungefähr das dreifache seiner kritischen Temperatur, zu gehen, um noch Flüssigkeit zu bekommen. Zwar bezogen diese Erfahrungen sich auf ein zweiatomiges Gas, da aber ein einatomiges, wenn kein anderer Unterschied als der von κ_A zwischen beiden besteht, leichter verflüssigt wird als ein zweiatomiges, war die einfache Übertragung auf das Helium, als wäre es zweiatomig, zum Vorteil des Versuchs. Für die Feststellung der Ähnlichkeitskoeffizienten (Nr. 38) dienten (vergl. Nr. 20*d*) Vergleichen von Isothermen von H_2 und He (Nr. 38), insbesondere die Bestimmung des vorhin genannten *Boyle*-Punktes, dessen Temperatur nach dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz der kritischen proportional ist, und welcher sich als mit Hilfe von ins Vakuum verdampfendem flüssigem Wasserstoff erreichbar herausstellt.

63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche⁶⁹⁶). *a*) Während, abgesehen von den Deviationsfunktionen (Nr. 38), für sämtliche normalen Stoffe die gleiche reduzierte thermische Zustandsgleichung gilt, ordnen dieselben sich in Bezug auf die Fundamentalgleichungen in verschiedene Gruppen, von denen jede durch einen eigenen Wert von κ_A charakterisiert ist. Jede Gruppe hat dann, abgesehen von den Deviationsfunktionen und von den Änderungen von κ_A mit der Temperatur, eigene Fundamentalgleichungen und eigene Fundamentalflächen, deren Bau mit dem entsprechenden der andern Gruppen in einfacher Weise zusammenhängt. Die Energieflächen für die durch verschiedene Werte von κ_A charakterisierten Gruppen zeigen neben diesem Zusammenhang recht auffallend die Unterschiede der Fundamentalflächen für verschiedene Gruppen, in welchen sich das verschiedene thermodynamische Verhalten derselben ausspricht.

b) Setzen wir (vergl. Nr. 58*a*) für die verschiedenen Stoffe zur Vereinfachung $dx_A/dT = 0$ und entsprechend Gl. (51) auch noch $p = p_s t + p_e$, wo p_s und p_e die reduzierten P_s und P_e von Nr. 42 sind, zählen wir die Energie und Entropie vom kritischen Punkte als

696) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).

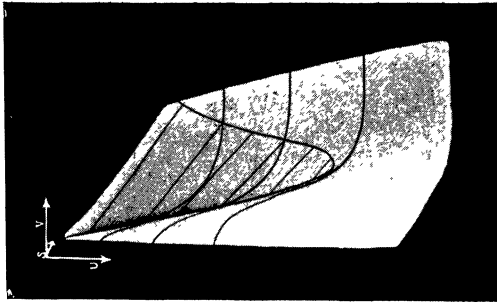


Fig. 33.

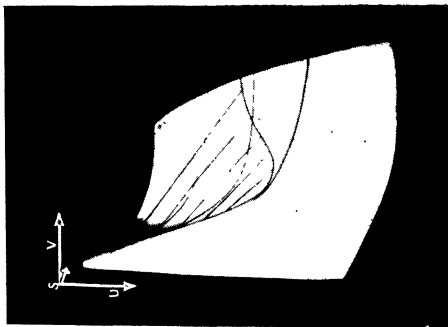


Fig. 32.

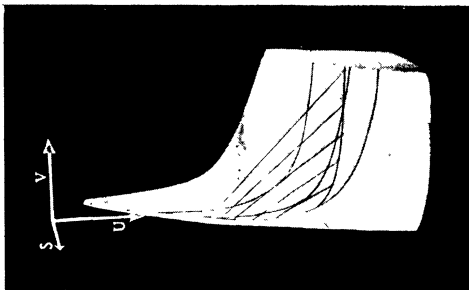


Fig. 31.

Nullpunkt (Nr. 53) ab⁶⁹⁷), während nach Nr. 26 $u = u(p_k v_k)^{-1}$ die reduzierte Energie, und $s = T_k s(p_k v_k)^{-1} = K_4 sR^{-1}$ (also für verschiedene korrespondirende Stoffe in gleich verkleinertem Maassstab) die reduzierte Entropie darstellt, so erhalten wir die reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für verschiedene Stoffe, indem wir entsprechend

$$u = u_1 + u_2 \text{ und } s = s_1 + s_2 \quad (108)$$

die für alle gleiche *Isothermen-Raumkurve*

$$u_1 = - \int_1^v \mathfrak{p}_e dv, \quad s_1 = \int_1^v \mathfrak{p}_s dv \quad (109)$$

an der von x_A bestimmten logarithmischen *Leitlinie*

$$u_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} (t - 1), \quad s_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} \ln t \quad (110)$$

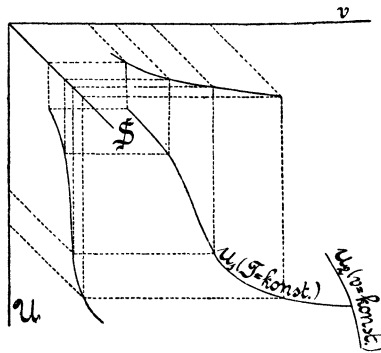


Fig. 30.

verschieben. Fig. 30 zeigt schematisch diese Konstruktion. In Tafel II Fig. 31, 32 und 33 sind die Flächen⁶⁹⁸) abgebildet, welche man erhält, wenn man für \mathfrak{p} die spezielle *van der Waals'sche* Form Gl. (18) nimmt, also

$$u_1 = 3 - \frac{3}{v}, \quad s_1 = K_4 \ln \frac{3v - 1}{2}, \quad K_4 = \frac{8}{3} \quad (111)$$

697) Entsprechend der Bemerkung von *H. A. Lorentz*, siehe *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 Fussn. 1. Allgemeiner könnte man von irgend welchen korrespondirenden Nullpunkten abzählen. Vergl. Fussn. 675.

Die Entropie, von einem korrespondirenden Nullpunkt aus gerechnet, hat als nach [LMZ] nicht dimensionirte Grösse (vergl. Nr. 62) für korrespondirende Zustände bei verschiedenen einander thermodynamisch ähnlichen (Nr. 62) Stoffen gleichen Wert.

698) Dargestellt ist der Teil in der Nähe des kritischen Zustandes. Auf den Flächen sind gezeichnet: in Fig. 31 die reduzierten Isothermen für $t=1$, $t=0,8$ und $t=0,5$, in Fig. 32 und 33 dieselben für $t=1$, $t=0,9$ und $t=0,8$.

setzt (vergl. Nr. 26), und zwar bezieht sich Fig. 31 auf Stoffe mit $\kappa_A = 1,66$, Fig. 32 auf solche mit $\kappa_A = 1,20$, Fig. 33 auf solche mit $\kappa_A = 1,06$.

c) Das Flüssigkeitsgebiet tritt, wie aus den Figuren deutlich, als ein Kamm auf der Fläche hervor. Dies trägt viel dazu bei, die *Gibbs'sche* Fläche zur anschaulichen und zusammenfassenden Darstellung sämtlicher

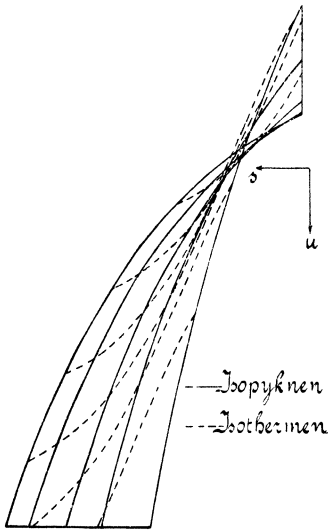


Fig. 34.

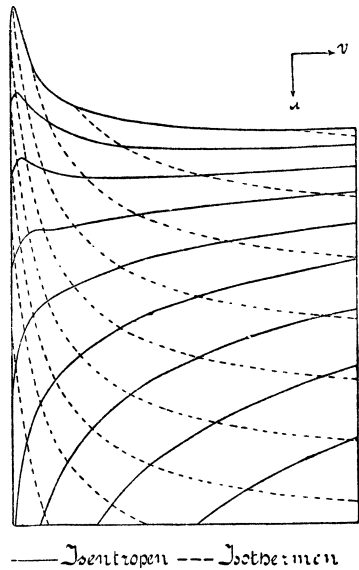


Fig. 35.

thermischen und kalorischen Eigenschaften des Fluidzustandes, sowie der Beziehung desselben zu dem festen Zustand besonders geeignet zu machen. (Vergl. weiter folgende Nr. α).

Der Flüssigkeitskamm wird bei niedrigen Temperaturen sehr scharf; dies entspricht (vergl. Nr. 58b) der starken Druckänderung, welche schon eine kleine Zusammendrückung der Flüssigkeit erfordert. In Fig. 32 und 33 Tafel II sieht man die Isothermen, welche sich (vergl. Fig. 34 mit Fig. 32) nach b bei der Verschiebung an der Leitlinie zu dem Kamm aneinander reihen, über den $\frac{v}{v_0}$ Kamm laufen. Fig. 34, 35 und 36 erläutern den Bau der Fläche (für

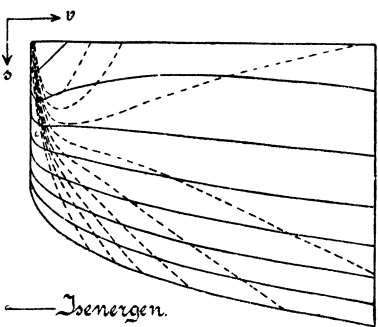


Fig. 36.

$\kappa_A = 1,41$) näher durch die Isopyknen und Isothermen im s, u -, die Isentropen und Isothermen ⁶⁹⁹) im u, v - (Fussn. 511), und die Isenergen und Isobaren im s, v -Diagramm; die Konnodalen behandeln wir in folgender Nummer.

64. Die Konnodale auf der Energiefläche. *a*) Durch das charakteristische Hervortreten des Flüssigkeitskammes sind die *Gibbs'schen* Flächen bei ihrer theoretischen Bedeutung wie gemacht für die graphische Behandlung verschiedener Prozesse, welche aus dem Gas- oder dem Dampfzustand in den flüssigen führen, z. B. der Erscheinungen, welche von dem Vorzeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes (*b*) abhängen, und des isenthalpischen Prozesses (*c*), wenn dieser zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt. Die besondere Gestalt dieser Flächen für verschiedene Werte von κ_A kommt dabei am schärfsten zum Ausdruck in der Konnodale.

Der Konstruktion der Konnodale auf der *Gibbs'schen* Fläche mittels einer rollenden Glasplatte (graphische Methode mittels des Modells, Nr. 8*f*) ist, weil direkt an einer Isotherme auszuführen ⁷⁰⁰), eine graphische Methode in der Ebene (Nr. 8*f*) vorzuziehen. *Kamerlingh Onnes* ⁶⁹⁶) benutzte dazu das \mathfrak{F}_{VT} , V -Diagramm (Fig. 28) ⁷⁰¹), und fand dabei als Folgen (vergl. aber Nr. 83*c*) der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w : die *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 83 und 84), das Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 85) und für v_{vap}^{-1} als Funktion von t eine Parabel (vergl. weiter Nr. 86). In Fig. 37 sind die so erhaltenen v -Werte auf der kritischen Isotherme (---) durch die entsprechenden t angegeben. Man hat, um die in Gl. (108) und (109) angedeutete Konstruktion auszuführen, die Punkte dann nur noch dem Werte von s_2 entsprechend an ihre Stelle zu schieben, um die Konnodalen für die verschiedenen κ_A zu erhalten.

699) Experimentell für Wasser dargestellt von *C. Dieterici*, Verh. d. D. physik. Ges. 6 (1904), p. 228, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 907. Vergl. auch *A. Schükarew*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 99.

700) Für mehrkomponentige Stoffe vergl. aber Nr. 66*a*.

701) Es wurde dabei nach einer, auch bei andren derartigen Konstruktionen zu verwendenden Methode sukzessiver Annäherungen verfahren (siehe die zitierte Arbeit).

b) Für die weitere Diskussion der Form der Konnodale benutzte *Kamerlingh Onnes* für $t > 0,75$ Fig. 37, welche nach den Gl. (110) und (111) den entsprechenden Teil der Konnodalen im \mathcal{S} , \mathcal{U} -Diagramm gibt, für niedrigere Werte von t das für diese besser geeignete \mathcal{U} , \mathcal{S} -Diagramm, Fig. 38. Der Verlauf der Verdampfungswärme ist den Diagrammen sogleich zu entnehmen (vergl. weiter Nr. 87), wenn die t -Werte auf der Konnodale angegeben sind, wie es in diesen Figuren der Fall ist. Ebenso der Verlauf der spezifischen Wärmen von gesättigter

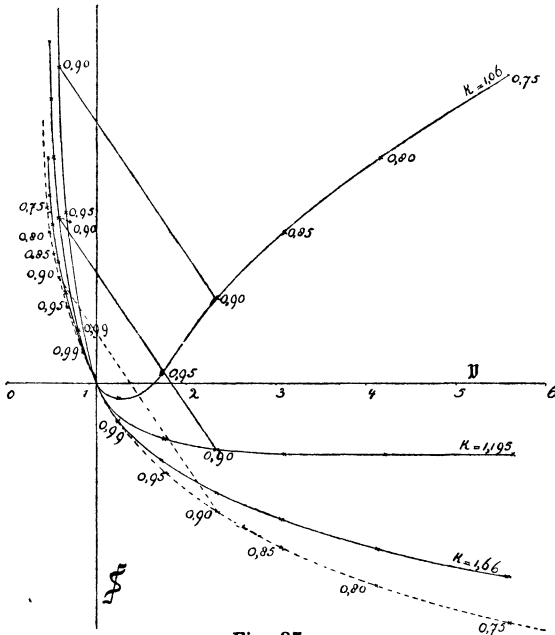


Fig. 37.

Flüssigkeit und Dampf, γ_{liq} , γ_{vap} . Man findet, wenn nötigenfalls die Liquid-Gaskonnodale nach ihrer Durchschneidung mit der Solid-Gaskonnodale (Nr. 71, vergl. Nr. 70) genügend fortgesetzt gedacht wird, γ_{vap} in der Nähe von $t = 1$ und bei niedrigen t stets negativ, bei grösserem x_A dasselbe über das ganze Gebiet, bei kleinerem x_A zwei Umkehrpunkte ⁷⁰²⁾, zwischen denen γ_{vap} positiv ⁷⁰³⁾. In Fig. 78 gibt die Kurve *v. d. W.*

702) Auf Grund von Enc. V, Art. *Bryan*, Gl. (139) und Messungen der Verdampfungswärme wurden zwei Umkehrpunkte als möglich vorhergesagt von *E. Mathias* [a], experimentell an SO_2 konstatiert von demselben [d] (vergl. dazu Fig. 78).

703) Aus $\gamma_{\text{vap}} = \gamma_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv_{\text{vap}}}{dT}$ leitet man bei der Voraussetzung, dass $\gamma_{vA} = \text{konst.}$, ab, dass das Maximum von γ_{vap} für verschiedene dem Korrespondenzgesetz unterliegende Stoffe bei derselben reduzierten Temperatur liege (vergl. Nr. 88b);

die Temperaturen der Umkehrpunkte von γ_{vap} für verschiedene κ_A , berechnet nach den Gl. (110) und (111) ⁷⁰⁴). Die Diskussion siehe Nr. 88.

c) Unter den Prozessen, welche aus dem Dampf- oder Gaszustand in den Flüssigkeitszustand führen, ist der isenthalpische Prozess, wenn

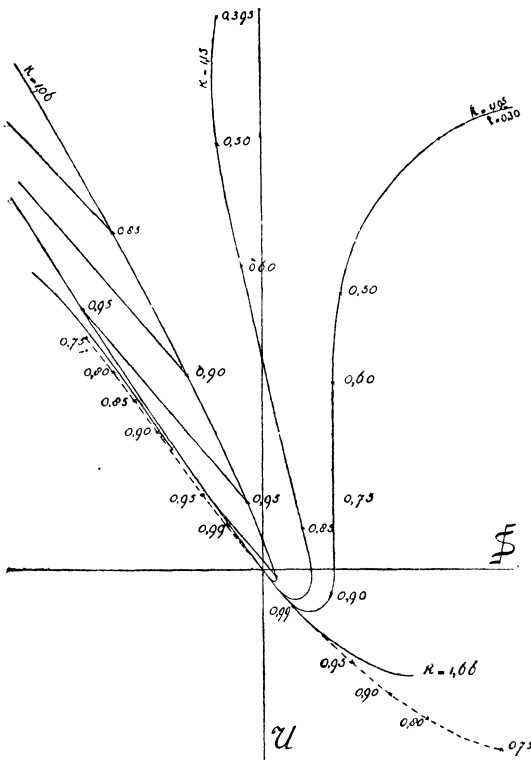


Fig. 38.

derselbe zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt, besonders wichtig. Für die Konstruktion der Isenthalpen (Nr. 53b) ist das u, v -Diagramm geeignet, dieselben ergeben sich als Ort der Berührungspunkte der Isentropen mit Tangenten aus einem Punkt der Achse $v = 0$. Fig. 39 zeigt die Isenthalpen aus Fig. 35 abgeleitet, zusammen mit den Isobaren und der Konnodale. Auf dieser Figur ist also der *Joule-Kelvin-Effekt* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, vergl. weiter diesen Art. Nr. 90) zu verfolgen. Es gehört hierzu das Isothermennetz, welches man Fig. 35 entnehmen und Fig. 39 überlagern kann. Die Isenthalpen im p, T -Diagramm wären hieraus durch Transformation des krummlinigen Netzes der p, T -Kurven in ein gradliniges und rechteckiges zu erhalten.

für die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w und $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ also bei der reduzierten Temperatur des Scheitels der Kurve der Umkehrpunkte *v. d. W.* in Fig. 78, $t = 0,72$ (vergl. Nr. 88).

704) *H. Kamerlingh Onnes*, Fussn. 696. *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 536. Die Angabe *van der Waals* [d] p. 70, dass nur Umkehrpunkte für $\kappa < 19/17$ vorkommen, sowie die Fig. 22 ebenda, sind nicht in Übereinstimmung mit der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w und $\kappa_A = \text{konst.}$

Auf die Gasverflüssigung bezieht sich der Fall, dass die Isenthalpen mit der Konnodale zum Schnitt kommen.

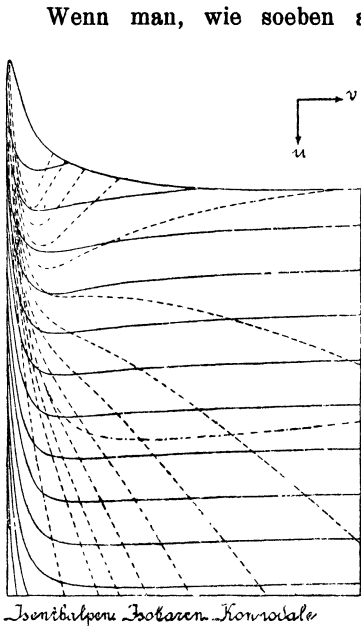


Fig. 39.

Abkühlung gibt, begrenzt durch die *Kurve der Inversionsdrucke für Expansion ins Vakuum* ⁶⁹²⁾ ⁷⁰⁷⁾. Vergl. weiter Nr. 90.

705) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1900.

706) Dieselbe schneidet nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , die t -Achse ($p = 0$) bei $t = 27/4$, was die höchste Inversionstemperatur ist. Bei niedrigen t endet sie von der Flüssigkeitsseite aus in der Dampfspannungslinie (vergl. Fussn. 707). Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz der Kurve der differentiellen Inversionspunkte (wobei aber zu beachten ist, dass die Expansion durch einen Reduzirhahn nur unter speziellen Bedingungen den *Joule-Kelvin*-Effekt richtig liefert, vergl. Nr. 90a und Fussn. 1107) als Ort der für die Abkühlung günstigsten Anfangsdrucke, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908), p. 18. Vergl. *J. E. Lilienfeld*, ZS. f. kompr. u. fl. Gase 13 (1911), p. 189. Vergl. auch *E. Vogel*, Diss. München (Berlin) 1910, p. 50 und *C. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 136.

707) Diese beiden Kurven wurden nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w gezeichnet [die erste auch schon von *A. W. Porter*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 554] von *J. D. Hamilton Dickson*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 126. Entgegen p. 139 von demselben ist zu bemerken, dass die von ihm gezeichneten Kurven nicht, wie tatsächlich die von *A. Witkowski*, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. Juli 1898, p. 282, und die auf Grund der *van der Waals*'schen

über die Isenthalpen von Fig. 39 legt, so zeigt sich, dass unter gewissen Umständen durch eine isenthalpische Ausdehnung eine Temperaturerhöhung, in andern Fällen eine Temperaturerniedrigung erfolgt. Nach *van der Waals* ⁷⁰⁵⁾ ist das Gebiet, in dem eine unendlich kleine isenthalpische Druckerniedrigung eine entsprechende Abkühlung gibt, im p , T -Diagramm nach höheren p begrenzt durch die *Kurve der Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes für unendlich kleine Druckunterschiede*, abgekürzt die *Kurve der differentiellen Inversionspunkte* ⁷⁰⁶⁾. Ebenso ist das Gebiet, in dem eine isenthalpische Expansion bis ins Vakuum

65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen. Bis jetzt haben wir (Fig. 31—39) nur durch Annahme der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung nach Nr. 58a schematisirte Figuren betrachtet. Die der Wirklichkeit entsprechenden reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für normale Stoffe im Fluidgebiet, welche mit Hülfe der reduzierten speziellen empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 36) und mit dem experimentellen γ_{vA} nach Nr. 55 und 56 konstruirt werden, unterscheiden sich, vergl. Nr. 63, 1. durch Differenzen der Leitkurve, die nicht nur mit dem Wert (wie in Nr. 63 allein berücksichtigt wurde), sondern auch mit der Änderung von κ_A mit der Temperatur zusammenhangen, 2. durch Differenzen der, jetzt als sich mit der Temperatur kontinuierlich ändernd aufzufassenden, beschreibenden Kurve, die mit den Deviationsfunktionen (Nr. 38) zusammenhangen und bei den verschiedenen Stoffen für jede Temperatur im Allgemeinen etwas verschieden sind.

Die von *van der Waals* auf Grund der Kompressibilität des Moleküls (Nr. 43b) gebrachte Verbindung zwischen κ_A und Eigentümlichkeiten der thermischen Zustandsgleichung (vergl. auch Nr. 57c) wird also hier einen Zusammenhang zwischen den unter 1. und 2. genannten Differenzen bedingen, die besonders im Lichte der *Einstein-Nernst'schen* Untersuchungen (vergl. Nr. 43d und 57f) wichtig geworden ist.

Man kann eine Darstellung der unter 2. genannten, also nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängigen Differenzen für sich, bekommen, indem man die jetzt mit der Temperatur sich etwas verändernden Isothermen im u_1, s_1, v -Diagramm (Nr. 63b) von einer für alle Stoffe fest angenommenen reduzierten Leitlinie aus darstellt. Es sind dann diese Flächen besonders geeignet, die aus den Deviationsfunktionen (Nr. 38) hervorgehenden Abweichungen von der Korrespondenz (Abschnitt **VIB**) der Dampfspannungen, Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichten, des *Cailletet-* und *Mathias'schen* Durchmessers, der Verdampfungswärmen, sowie der isothermen Unterschiede in den spezifischen Wärmen zusammenzufassen und in dem Formunterschied der in dieser Weise erhaltenen Konnodalen sehr deutlich zur Anschauung zu bringen. Der Nr. 34c behandelte Einfluss der kritischen Temperatur auf das Verhalten zum Korrespondenzgesetz würde hier dadurch zum Ausdruck

Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w und R_w und $\gamma_{vA} = \text{konst. von } A$. *Fliegner*, Zürich Vierteljahrsschr. naturf. Ges. 55 (1910), p. 203, gezeichneten, Isenthalpen darstellen.

kommen, dass die Flächen und ihre Konnodalen eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation aufweisen.

Statt dieser reduzierten Flächen und dieser reduzierten Konnodalen kann man auch die Flächen selbst in einer Flächenschaar und die Konnodalen selbst mit (behufs Angabe der Temperaturen) den Leitlinien, welche für jeden Stoff der angenommenen gemeinsamen reduzierten entsprechen, in einer Konnodalenschaar darstellen. Dieselben zeigen dann, abgesehen von den den Werten von p_k und T_k entsprechenden Dilatationen, ebenfalls eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation.

b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche* ψ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische²⁴²) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche (weiter abgekürzt zu ψ -Fläche) hervorgehoben hat, sind diese graphischen Methoden mittels des Modells (Nr. 8f) für die Behandlung der mehrkomponentigen Stoffe von besonderer Wichtigkeit geworden. In der Tat sind die *Gibbs'schen* Tangentialflächen (Nr. 10) besonders geeignet, für die mehrkomponentigen Stoffe das Kontinuitätsprinzip zum Ausdruck zu bringen, indem sie die manchmal verwickelten Verhältnisse besonders klar vor Augen führen (vergl. Nr. 6b). Für die zahlenmäßige Ableitung der Koexistenzbedingungen aus der Zustandsgleichung ist sogar das realisierte Modell ein im Allgemeinen fast unumgängliches Hilfsmittel⁷⁰⁸) (für einkomponentige Stoffe reichen Konstruktionen an ebenen Kurven aus, vergl. Nr. 64a). Und weil die Koexistenzbedingungen für die Prüfung der Zustandsgleichung ein sehr scharfes Kriterium geben, werden die Flächendarstellungen für die Kenntnis derselben, und besonders für Aufklärung über die Bedeutung von a_{wab} und b_{wab} (Nr. 25 und Fussn. 246) mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

b) Von den Tangentialflächen für zweikomponentige Stoffe⁹⁸) kommt vor allen die *van der Waals'sche* ψ -Fläche in Betracht⁷⁰⁹), deren

708) Für graphische Methoden in der Ebene vergl. Nr. 67c. Die zu ihrer Anwendung nötigen Kurven verlangen aber, wenn nicht vom Modell abgeleitet, verwickelte Rechnungen.

709) Weil sie als Projektion das für die Beurteilung der koexistierenden Phasen wichtige v , x -Diagramm liefert.

Wichtigkeit durch die im Folgenden öfters zu erwähnenden Arbeiten *Kuener's* hervortrat. Ihre Gleichung wird aus Nr. 53a und c, Nr. 1c, mit $\gamma_{v_{AM}x}$ nach Nr. 54e abgeleitet⁷¹⁰) zu :

$$\psi_M = \int_{T_0}^T \gamma_{v_{AM}x} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{v_{AM}x}}{T} dT + R_M T \left\{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right\} - \int_{v_{0M}}^{v_M} p_x dv_M, \quad (112)$$

indem vorausgesetzt wird, dass der Nullzustand für U und S für beide Komponenten bei T_0 , v_0 gewählt wird (Nr. 53c). Die Temperaturintegrale von Gl. (112) stellen bei der Annahme Gl. (96) eine lineare Funktion von x dar, ihre Fortlassung bildet eine lineare Transformation der ψ -Fläche und bedingt also nach Nr. 10a keine Änderung der Konstruktion der koexistirenden Phasen. Wir verstehen weiter unter ψ_M die rechte Seite von Gl. (112) mit eventuell jedesmaliger Fortlassung von linearen Funktionen von x , und unter ψ die entsprechende Grösse für eine nicht festgesetzte Quantität des Gemisches.

c) Die ψ -Fläche einer bestimmten Temperatur T für die Gemische eines bestimmten Stoffepaares kann nach b konstruiert werden, wenn die Zustandsgleichung dieser Gemische für T gegeben ist, z. B. durch B , C . . . von Gl. (31) als Funktionen von x ⁷¹¹). Für die qualitative Diskussion (vergl. Nr. 22) wird manchmal die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit a_w , b_w , R_w unabhängig von v und T zu Grunde gelegt (vergl. auch Fussn. 245). Bei Anwendung, der gewünschten Genauigkeit entsprechend, des Gesetzes übereinstimmender Zustände (vergl. Nr. 33b) ergibt sich die ψ -Fläche aus der Kenntnis

710) *J. D. van der Waals* [b] p. 9, 93.

711) Als ein erster Schritt zur Bestimmung dieser x -Funktionen sind die Kompressibilitätsbestimmungen bei Dichten, bei denen das Glied mit C nicht in Betracht kommt oder nach dem Gesetz korrespondirender Zustände auskorrigiert werden kann (vergl. Nr. 44a), zu betrachten, wie die für Gemische von CO_2 und O_2 von *W. H. Keesom* [a] p. 27, von CO_2 und CH_2Cl von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19 (vergl. auch Fussn. 330). Dass dieselben in erster Annäherung eine Funktion zweiten Grades in x liefern, wäre als eine Bestätigung von Gl. (15) und (16) anzusehen (vergl. aber Fussn. 713). Bestimmungen, wie die von *U. Lala*, Toulouse Ann. de la Fac. des Sc. 5 G (1891), bei etwas höheren Drucken (vergl. Nr. 52), wären dann geeignet, C als Funktion von x zu ergeben.

von p_{kx} und T_{kx} (Nr. 26c) und der reduzierten Zustandsgleichung für die reduzierten Temperaturen $t_x = T/T_{kx}$, indem z. B. aus Gl. (112) mit Fortlassung nach b :

$$\frac{\psi_M}{R_M T} = (1-x) \ln (1-x) + x \ln x - \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v \mathfrak{p}_{t_x} dv + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}} \quad (113)$$

abgeleitet und zur Darstellung gebracht wird ⁷¹²⁾ ⁷¹³⁾.

Tafel III Fig. 40—42 stellen so konstruierte ψ -Flächen für Gemische von CO_2 und $\text{CH}_3 \text{Cl}$ vor, und zwar Fig. 40 bei 100°C (vergl. Fussn. 726), Fig. 41 bei $9,5^\circ \text{C}$, Fig. 42 bei -25°C . Fig. 43—45 Tafel IV ebenso für Gemische von $\text{C}_2 \text{H}_6$ und $\text{N}_2 \text{O}$ bei 5° , 20° und 26°C ⁷¹⁴⁾.

712) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904).

713) In nächstfolgender Annäherung sollten die Deviationsfunktionen (Nr. 38) in Rechnung gebracht werden. Die Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 38d) als Funktion von x siehe *W. H. Keesom* [a] p. 71. Es wären aus diesen die Fundamentalwerte a_{wfx} und b_{wfx} (Nr. 38c) abzuleiten und mit a_{wfa} u. s. w. (Nr. 25) in Verbindung zu bringen. Die für v_{kx} gefundene Funktion dritten Grades gibt eine weitere Annäherung als Gl. (16). Vergl. hierzu auch *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*, Leiden Comm. Nr. 59b (1900), p. 32, *C. H. Brinkman*. Diss. Amsterdam 1904, p. 74. Auch die Abweichungen von B_x von einer Funktion zweiten Grades: *W. H. Keesom* [a] p. 27, *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19, vergl. Fussn. 711, sind hiermit in Übereinstimmung.

Betreffs a_{wab} wäre zu bemerken, dass unter Umständen dasselbe viel grösser als a_{waa} und a_{wbb} werden kann. Solche Fälle dürften Lösungen von HCl und von NH_3 in Wasser darstellen. *Van der Waals* findet in derartigen Fällen (einer freundlichen Mitteilung nach) alle Veranlassung, um a_{wab} in zwei Teile zu spalten, einen stärkeren und einen schwächeren, die verschiedene Gesetze befolgen. Dies stimmt mit unserer Auffassung in Nr. 31b, 32, dass neben *Boltzmann-van der Waals*-schen auch *Boltzmann*'sche Kräfte auftreten können (vergl. Fussn. 328), von denen letztere den Kräften, welche die Assoziation bedingen, ähnlich sind (vergl. Fussn. 347). Die Verteilung in diese beiden Teile wird nach Nr. 47b zu fassen sein (vergl. Fussn. 528).

714) Die Fläche Fig. 40 wurde von *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900) nach Messungen von *J. P. Kuenen* [a] modelliert, vergl. auch denselben und *M. Reinganum*, Comm. Leiden Nr. 59b (1900), Fig. 41 von *Ch. M. A. Hartman*, Leiden Comm. Nr. 64 (1900), mit der Zustandsgleichung nach Gl. (81) und θ_c nach (82) zum Vergleich mit Messungen von ihm selbst, Leiden Comm. Nr. 43 (1898), Fig. 42 von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Fussn. 712, nach Gl. (113) und (34), Fig. 43—45 von *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) nach Messungen von *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 16 (1895), *Phil. Mag.* (5) 40 (1895), p. 173.

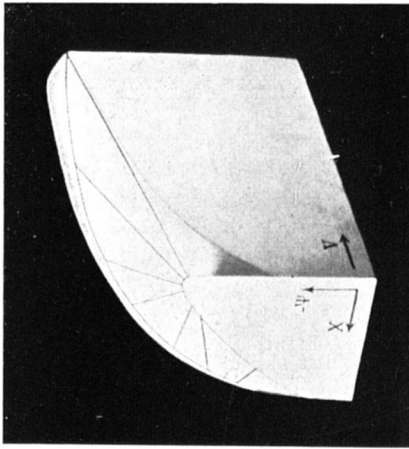


Fig. 42.

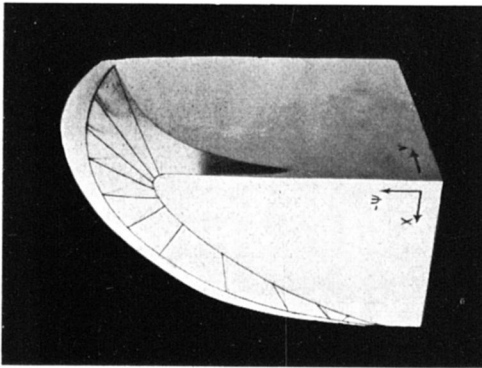


Fig. 41.

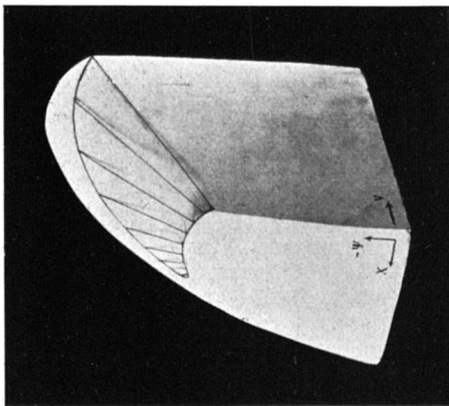


Fig. 40.

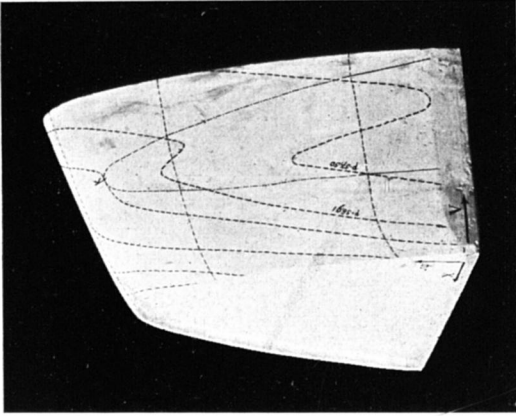


Fig. 45.

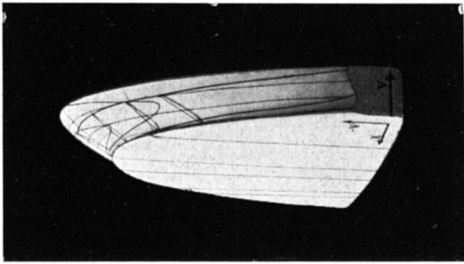


Fig. 44.

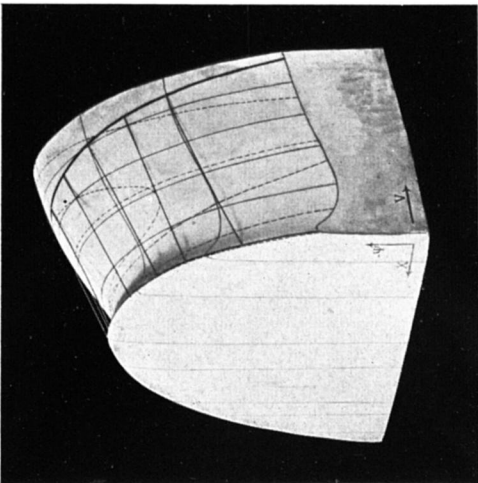


Fig. 43.

d) Die Gestalt der Isopyknen und der *Isomignen* ⁷¹⁵⁾ ($x = \text{konst.}$) ist an den Flächen (Tafel III und IV Fig. 40—45) deutlich. Fig. 46 gibt

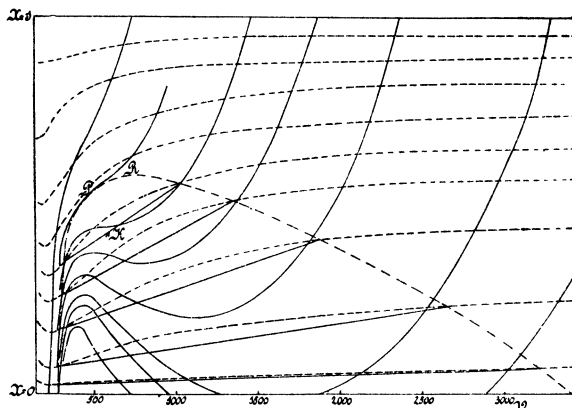


Fig. 46.

die Isobaren und die *Substitutionspotentialkurven* oder abgekürzt *Substitutionskurven* ⁷¹⁶⁾: $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ [nach der van der Waals'schen Bezeichnungs-

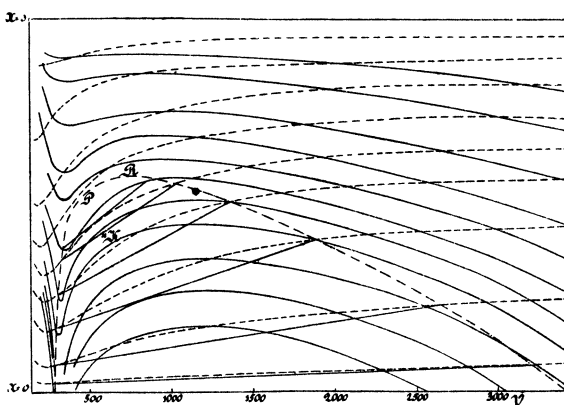


Fig. 47.

weise ⁷¹⁷⁾ $= q] = \text{konst.}$ (-----), Fig. 47 dazu die *Potentialkurven der zweiten Komponente* (vergl. Nr. 67a), abgekürzt *Potentialkurven* ⁷¹⁶⁾:

⁷¹⁵⁾ H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), p. 13.

⁷¹⁶⁾ H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 59a (1900), p. 15 und 16.

⁷¹⁷⁾ J. D. van der Waals [e] Dez. 1906, p. 542.

$\psi_M - x \frac{\partial \psi_M}{\partial x} - v_M \frac{\partial \psi_M}{\partial v_M} = M_b \mu_b = \text{konst.}$ (v ist in 100 000^{sten} Teilen des theoretischen Normalvolumens angegeben).

Die Eigenschaften dieser Kurven wurden von *van der Waals* ¹²⁶⁾ eingehend diskutirt und für die Ableitung allgemeiner Sätze über den Verlauf der Falten angewandt (vergl. Nr. 13b und weiter Nr. 68c).

Im Isobarendiagramm (Fig. 46) wird der kritische Punkt K bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 9b, vergl. auch Fussn. 251) für die Temperatur der Fläche gegeben durch den Inflexionspunkt mit einer der v -Achse parallelen Tangente ⁷¹⁸⁾.

Man findet die Konnoden als zwei oder mehr zusammengehörende Punkte, in denen dieselbe Isobare, Substitutions- und Potentialkurve zusammenkommen ⁷¹⁹⁾. Die Spinodale wird gefunden als Ort der Berührungspunkte von Substitutions- und Potentialkurven (vergl. Nr. 13b).

e) Nach Gl. (113) geht eine ψ -Fläche in die für eine andere Temperatur über, indem man die (für jedes T von entsprechenden t_0 und t_1 begrenzte) den reduzierten Temperaturen t_x entsprechende Kurvenschaar

$$- \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v p_{t_x} dv \text{ über die Leitlinie } (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}}$$

herüberschiebt ⁷²⁰⁾. Die Vergleichung der auf einander folgenden ψ -Flächen für verschiedene Temperaturen führt zu Betrachtungen über das Entstehen und das Verschwinden von Falten, vergl. *Korteweg* [a, b] und diesen Art. Nr. 11, 12, 13.

67. *Van der Waals' Methode zur Ableitung der heterogenen Gleichgewichte zweikomponentiger Stoffe* ⁷²¹⁾. Die Querfalte in der ψ -Fläche. Einfluss einer kleinen Quantität Beimischung zu einem einkomponentigen Stoffe auf die Koexistenzbedingungen. a). Die Fig. 40, 41, 42 Tafel III zeigen die Entwicklung bei sinkender Temperatur

718) Die Lage von K bestimmt x_{KT} , analog die von P und R x_{PT} und x_{RT} , d. h. den Gehalt, für welchen bei bestimmter Temperatur das Gemisch die Eigenschaft des Punktes K , P oder R aufweist.

719) Vergl. Nr. 13b. Eine andre Konstruktion vergl. Fussn. 128 und Nr. 67c.

720) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), p. 10.

721) Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes müssen wir uns auf die Anführung der wichtigsten Begriffe der *van der Waals'schen* Theorie der binären Gemische beschränken. Die sehr einseitige Wahl von dem, was ausser diesem weiter

einer *Querfalte* in der ψ -Fläche. Es gibt diese durch die Berührungspunkte der doppeltberührenden Ebenen (siehe in der Fig. die Berührungsebenen, Fussn. 97, oder Isophasen, Nr. 8c) die koexistierenden Gas- und Flüssigkeitsphasen.

Die Berührungsebene schneidet (vergl. Fig. 48 und Fussn. 724) auf den beiden Achsen $x = 1, v = 0$, und $x = 0, v = 0$ der ψ_M -Fläche (Nr. 66b) Stücke ab, die gleich $M_a \mu_a$ bzw. $M_b \mu_b$ sind, wo μ_a und μ_b die Potentiale der Komponenten (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 26) vorstellen (vergl. Nr. 66d). Aus Gl. (2) mit $\mathfrak{F}_{pT} = \zeta$ ⁹⁵) für $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ folgt die *van der Waals'sche* Gleichung⁷²²)

$$\left\{ \frac{v' - v''}{x' - x''} - \left(\frac{\partial v'}{\partial x'} \right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx'} = \left(\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} \right)_{pT}$$

bzw.

$$\left\{ \frac{v' - v''}{x' - x''} - \left(\frac{\partial v''}{\partial x''} \right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx''} = \left(\frac{\partial^2 \zeta''}{\partial x''^2} \right)_{pT},$$

welche die Änderung der sich auf das Zweiphasengleichgewicht beziehenden Grössen p und x' bzw. x'' bei der Temperatur T ⁷²³) angibt.

Die Entwicklung der Falte wird auch gezeigt von den Isobaren im \mathfrak{F}_{pTx} , x -Diagramm für $T = \text{konst.}$, Fig. 48 (schematisch)⁷²⁴). Fig. 49 (schematisch) zeigt in der v, x -Projektion das Ausbreiten der Querfalte bei fallender Temperatur⁷²⁵).

P , Fig. 46 und 47, ist der Faltenpunkt der Querfalte in der

hervorgehoben wird, obgleich es vom Gesichtspunkte dieser Theorie für sich in Wichtigkeit öfters weit hinter anderem zurücksteht, wurde bestimmt durch das Verlangen, wenn möglich alles anzuführen, was sich direkt auf die quantitative (hier graphische) Prüfung der Zustandsgleichung zum Anbahnen von Rückschlüssen auf a_{wab} und b_{wab} bezieht. Für die eingehendere Behandlung verweisen wir auf *J. D. van der Waals* [b], *J. P. Kuenen* [b], *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b].

722) *J. D. van der Waals* [b] p. 13 Gl. A.

723) Für die von *Duhem*⁷³¹) zuerst abgeleitete Gleichung, in welcher auch T veränderlich gedacht wird, vergl. Fussn. 731.

724) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Febr., März 1902, *J. P. Kuenen* [b] p. 29. Die Figur besteht (Nr. 14a) aus den Umhüllenden der Spuren der Berührungsebenen an den Punkten der Isobaren auf einer ψ -Fläche.

725) Dass der Flüssigkeitszweig der die Seite $x = 1$ erreichenden Konnodale von der Geraden in der Richtung der kleineren v abweicht, deutet auf die Kontraktion bei der Mischung der Flüssigkeiten (vergl. Fussn. 741). Die Kurve $\times \times \times \times$ ist der Ort der Faltenpunkte.

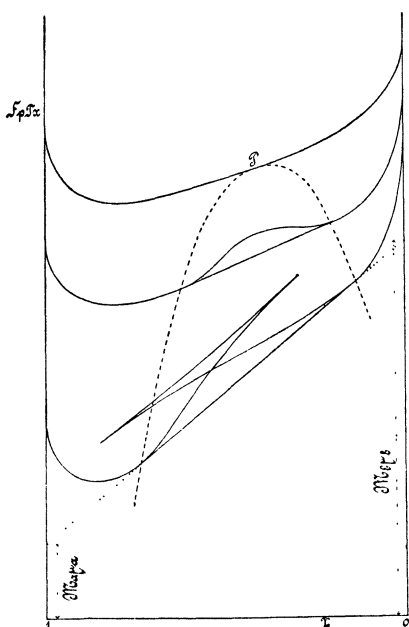


Fig. 48.

ψ -Fläche Nr. 12)⁷²⁶), in diesem Punkt werden die koexistierenden Phasen identisch und gehen also in eine kritische Phase (vergl. Nr. 9b) über⁷²⁷).

Die isomignische (Nr. 66d) Kondensation verläuft bei der in Fig. 46 und 47 verwendeten Bezeichnungsweise für $x < x_P$ normal, für $x_P < x < x_R$ dagegen ist sie *retrograde*, wie Kuenen⁷²⁸) aus der *van der Waals'schen* ψ -Fläche ableitete, siehe Fig. 50 (schematisch), wo $BC:AC$ (vergl. Nr. 8d) das Verhältnis der Zahlen der molekularen Gewichtsmengen (Nr. 1e) in der Flüssigkeits- und Dampfphase gibt⁷²⁹), für $x > x_R$ hat keine Kondensation statt. Man nennt R den *kritischen Berührungspunkt*⁷³⁰).

726) In Leiden Comm. Nr. 59b (1900), H. Kamerlingh Onnes und M. Reinganum, wird der Teil einer ψ -Fläche in der Nähe des Faltenpunktes der Querfalte besonders dargestellt.

727) Die freie Oberflächenenergie wird in dem Faltenpunkt Null. Dementsprechend fand Kundt, Berl. Sitz.-Ber. Okt. 1880, p. 812, dass die kapillare Steighöhe einer Flüssigkeit durch Hineinpressen einer zweiten, bei der Versuchstemperatur im Gaszustand sich befindenden Komponente verkleinert wird. Hieraus schloss er auf die Möglichkeit, eine Flüssigkeit durch Hineinpressen eines Gases in den Cagniard de la Tour'schen Zustand (Nr. 16b) überzuführen, welcher Prozess von A. van Eldik, Leiden Comm. Nr. 39 (1897), der die Steighöhenmessungen bis an den Faltenpunkt fortsetzte, gedeutet wurde als die Bestimmung des der Versuchstemperatur entsprechenden Faltenpunktsdruckes. Fälle, in denen dieses nicht zu realisieren sein wird, diskutierten H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. Nr. 16 (1907), p. 6 Fussn. 1.

728) J. P. Kuenen [a] p. 379, wo auch die experimentelle Verifizierung. Für den Einfluss der Gravitation vergl. J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), W. H. Keesom [a] p. 76 (vergl. Fussn. 572).

729) Die Ableitung des Verhältnisses zwischen den Volumina der Flüssigkeits- und der Dampfphase vergl. J. D. van der Waals [b] p. 128, J. E. Verschaffelt, Arch. Néerl. (2) 12 (1907), p. 225, Leiden Comm. Suppl. Nr. 19, p. 12, die graphische Darstellung experimenteller Ergebnisse: J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), W. H. Keesom [a], vergl. auch F. Caubet, Liquefaction des Mélanges Gazeux, Paris 1904, Pl. I Fig. 2 und 3, ZS. physik. Chem. 40 (1902), p. 304.

730) J. P. Kuenen [b] p. 61 nennt denselben den *zweiten* oder *höheren kritischen Punkt*, der Faltenpunkt ist dann der *erste kritische Punkt*.

b) Die Koexistenzbedingungen bei den verschiedenen Temperaturen

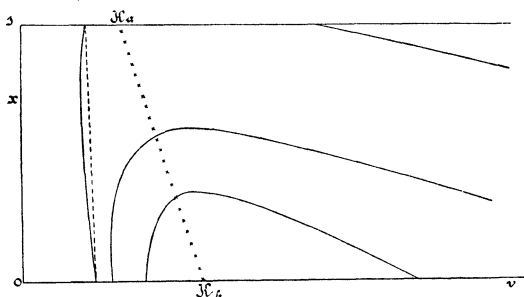


Fig. 49.

werden besonders klar dargestellt durch die p, T, x -Fläche der koexistirenden Phasen ⁷³¹). Figur 51 ⁷³²) gibt mit den Dampfspannungslinien der Komponenten die verschiedenen isomignischen Durchschnitte ($x = \text{konst.}$) ⁷³³). Fig. 52 (schematisch) gibt die zugehörigen Durchschnitte $T = \text{konst.}$, also die Isothermen im p, x -Diagramm ⁷³⁴), Fig. 53 (schematisch) die zugehörigen Durchschnitte $p = \text{konst.}$, die Isobaren im T, x -Diagramm ⁷³⁵).

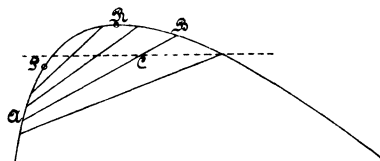


Fig. 50.

⁷³¹) P. Duhem, Thermodynamique et chimie, Paris 1902, nennt dieselbe die Grenzfläche und unterscheidet die den Flüssigkeits-, bzw. den Dampfphasen entsprechenden Blätter als *surface d'ébullition*, bzw. *de rosée*. Ihre Differentialgleichung: P. Duhem, Trav. et Mém. Fac. de Lille 3 (1894) Mém. No. 13 p. 53, J. D. van der Waals [b] p. 108, vergl. Fussn. 111. Eine Zeichnung der Fläche H. W. Bakhuis Roozeboom [b] p. 80. Vergl. auch Nr. 75a.

Die p, T, x -Fläche ist nur eine graphische Darstellung einer von zwei Variablen abhängenden Grösse (p, T oder x). Die Gibbs'schen Fundamentalfächen dagegen schliessen thermodynamische Beziehungen ein (vergl. Nr. 6b). Dementsprechend dient die p, T, x -Fläche nur zur Darstellung, die $\mathfrak{F}vTx, v, x$ -Fläche aber zur Ableitung der Koexistenzbedingungen (vergl. Fussn. 882).

⁷³²) J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 13 (1894), für Gemische von CO_2 und CH_3Cl entlehnt. Vergl. F. Caubet, Fussn. 729.

⁷³³) Diese Isomignen sind besonders geeignet, daran den Temperaturbereich der retrograden Kondensation (Unterschied der Abszissen von P und R) für jedes Gemisch abzulesen.

⁷³⁴) An diesen wie an den in Fig. 53 dargestellten Kurven ⁷³⁵) ist die Zusammensetzung der koexistirenden Phasen einfach abzulesen. Vergl. für diese Kurven, auch für mehr verwickelte Fälle, besonders H. W. Bakhuis Roozeboom [b]. Von den in Fig. 52 gezeichneten Isothermen im p, x -Diagramm bringt der Flüssigkeitszweig der unteren (niedrigere Temperatur) die Mischung in allen Verhältnissen zweier Flüssigkeiten, jener der oberen die Gasabsorption zum Ausdruck. Ein dem letzteren analoger für den Fall, dass $px=0=0$ gesetzt werden kann, würde durch den sich der Tangente für $x=0$ an denselben anschliessenden Teil das Henry'sche Gesetz (vergl. dazu J. P. Kuenen [b]) zur Darstellung bringen.

⁷³⁵) Die beiden Zweige dieser Kurven bilden die für die Theorie der Destillation wichtigen Siedepunkts- bzw. Kondensationskurven, vergl. J. P. Kuenen [b] Vergl. auch Fussn. 734.

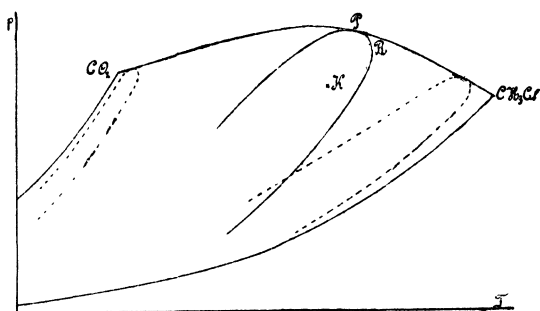


Fig. 51.

K gibt in Fig. 51 für die gezogene Isomigne den kritischen Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 66d) an. Aus der Vergleichung verschiedener Isomignen mit den zugehörigen Punkten K erhellt, dass dieselben

nicht ähnlich sind und also die Koexistenzbedingungen binärer Gemische nicht korrespondiren (vergl. Nr. 33b) 736).

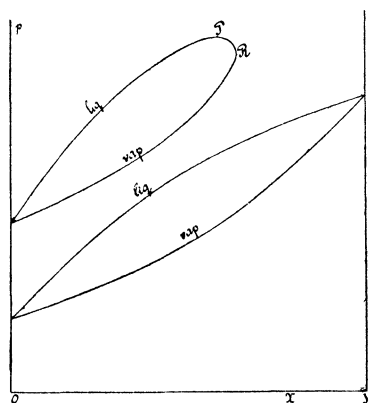


Fig. 52.

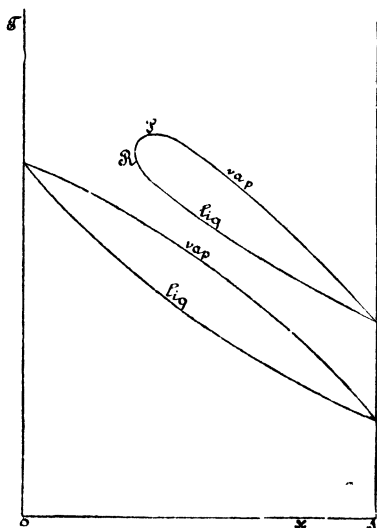


Fig. 53.

Die Enveloppe der Isomignen im p, T -Diagramm ist die *Faltenpunktskurve* 737). Die der Querfalte entsprechende Faltenpunktskurve 738) kann entweder die kritischen Punkte der beiden Komponenten stetig nach fortschreitender Temperatur verlaufend verbinden, oder ein Temperaturminimum oder -Maximum zeigen 739). *Hartman* 740) unterscheidet

736) Dasselbe gilt für Gemische von mehr als zwei Komponenten (Nr. 69).

737) Abgekürzt für *Faltenpunktskurve im p, T -Diagramm*.

738) Allgemeines über den Verlauf der Faltenpunktskurve *J. D. van der Waals* [e] Nov. 1897.

739) Für verwickeltere Faltenpunktskurven vergl. Nr. 68a.

740) *Ch. M. A. Hartman*, Diss. Leiden (1899), *J. phys. chem.* 5 (1901), p. 425, Leiden Comm. Suppl. Nr. 3.

nach dieser Eigenschaft *Gemische des ersten, zweiten und dritten Typus*. Fig. 43—45 Tafel IV stellen die ψ -Fläche für den zweiten Typus dar,

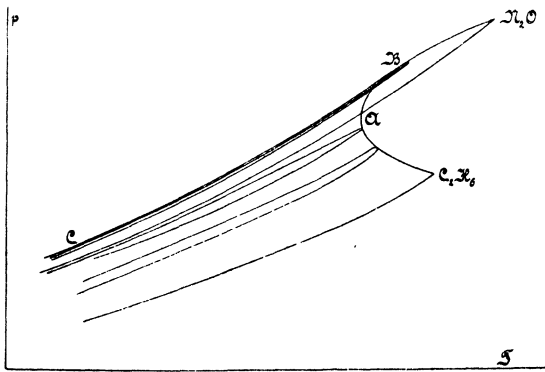


Fig. 54

Fig. 54 ist dazu das p, T -Diagramm der koexistierenden Phasen. Fig. 55 lässt das Zusammenziehen der Falte bei wachsender Temperatur sehen ⁷⁴¹). Bei Temperaturen unterhalb der *Minimalfaltentemperatur* überspannt die Querfalte die ganze

ψ -Fläche, bei derselben teilt sie sich, indem ein homogener Doppelfaltenpunkt zweiter Art (Nr. 12b) auftritt, in zwei Falten. Im Allgemeinen ist in der einen dieser Falten die relative Lage von P und R , was v betrifft, wie in Fig. 46 und 47 und P_1 und R_1 in Fig. 56, in der andren $v_P > v_R$, siehe P_2 und R_2 in Fig. 56 ⁷⁴²). Demgemäss unterscheidet *Kuenen* die *retrograde Kondensation* als *erster* und *zweiter Art* ⁷⁴³). In Fig. 54 ⁷⁴⁴) werden die Isomignen ausser durch die Faltenpunktskurve noch durch die Kurve CB umhüllt;

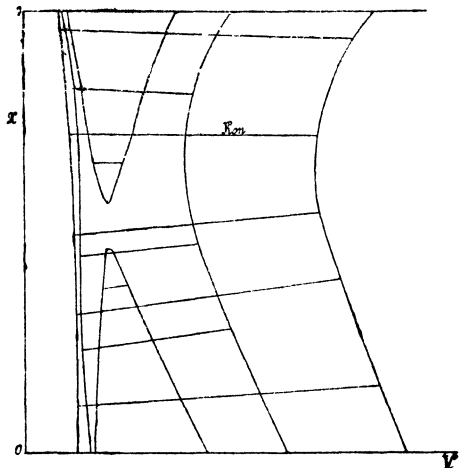


Fig. 55.

es ist dieses *die Kurve der Maximaldampfspannungen*, sie endet, die Faltenpunktskurve berührend, in B , wo für das betreffende Gemisch

⁷⁴¹) *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) für Gemische von C_2H_6 und N_2O entnommen. Der Flüssigkeitszweig der Konnodale deutet für diese Gemische auf Ausdehnung bei der Mischung der betreffenden Flüssigkeiten (vergl. Fussn. 725).

⁷⁴²) In dieser Fig. ist ein Teil der in zweien auseinandergefallenen Falte von Fig. 55 vergrößert und schematisch dargestellt.

⁷⁴³) Vergl. weiter *J. P. Kuenen* [b] p. 60 und 64. Vergl. auch Fussn. 746.

⁷⁴⁴) Für die p, X - und T, X -Diagramme vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 86 und 93.

Faltenpunkt, kritischer Berührungspunkt und kritischer Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung zusammenfallen ⁷⁴⁵). Bei den Maximaldampfspannungen ist die Kondensation isobarisch und sind die koexistierenden Phasen isomignische ⁷⁴⁶). Die betreffende Isophase, die wir die *Konowalow'sche* nennen werden, *Kon.* in Fig. 55, ist der *V*-Achse parallel ⁷⁴⁷).

c) Die koexistierenden Phasen können durch eine Konstruktion in der Ebene (Nr. 8f, vergl. Nr. 66a) ermittelt werden (auch für die Nr. 68 zu behandelnden Fälle), indem sie z. B. nach *Kamerlingh Onnes* ⁷⁴⁸) den Doppelpunkten der Potentialkurven (Nr. 66d) in einem *p, q* (Nr. 66d)-Diagramm entsprechen, oder nach *van der Waals* ¹²⁸), indem man auf die Substitutionskurven in einem *p, v*-Diagramm die *Maxwell'sche* Konstruktion (Nr. 17b) anwendet ⁷⁴⁹).

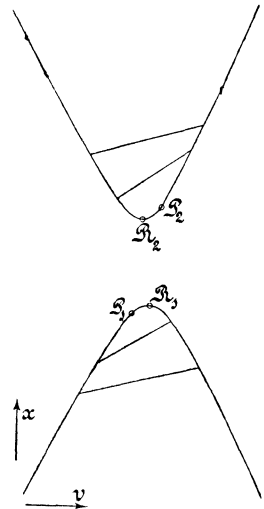


Fig. 56.

745) Da der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung, wegen $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \right)^2 < 0$ für $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, nicht innerhalb des homogen stabilen Gebietes liegen kann (in *B* von Fig. 54, sowie für $x=0$ und $x=1$, liegt derselbe an der Grenze dieses Gebietes), so geht aus dem *p, T*-Diagramm sogleich hervor, dass das Auftreten einer Minimalfaltentemperatur auch ein *Minimum der kritischen Temperatur bei ungeänderter Zusammensetzung* bedingt. *Van der Waals* [b] p. 20 leitete unter Zugrundelegung von Gl. (14), (15) und (16) die Bedingung ab, welcher a_{wab} und b_{wab} unterliegen müssen, damit letzteres auftritt, und zeigte, dass, wie in Fig. 54, dasselbe meistens mit der Erscheinung von Maximaldampfspannung zusammengehen wird.

746) Für *Maximalfaltentemperatur* und *Minimaldampfspannung*, die viel seltener vorkommen als die umgekehrten Erscheinungen, verweisen wir auf *J. P. Kuenen* [b] p. 90.

747) *D. Konowalow*. Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 49. Für die *Konowalow'sche* Isophase gilt das *Maxwell'sche* Kriterium, und sind dementsprechend, in der Annäherung, mit welcher das Korrespondenzgesetz für Gemische gilt (vergl. Nr. 33b), p_{koex} , v_{vap} , v_{liq} korrespondierende Größen, sodass dieselben jener Annäherung entsprechend dazu dienen können, p_{kx} , v_{kx} , T_{kx} für dieses spezielle x zu bestimmen (vergl. Nr. 33b).

748) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900).

749) Annäherungskonstruktionen an der Querfalte, besonders auch für Temperaturen, die beträchtlich unter der kritischen der Komponenten liegen, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), denselben und *Fl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907).

d) Die analytische explizite Ableitung der Koexistenzbedingungen steht im Allgemeinen aus. Nur ist man annäherungsweise in zwei Richtungen weiter gekommen. Erstens ist die explizite Gleichung jenes Teiles des Flüssigkeitsblattes der p , T , x -Fläche der koexistierenden Phasen, für den die koexistierenden Dampfphasen sich im *Avogadro'schen* Zustande befinden, abgeleitet⁷⁵⁰). Gl. (114) gibt dann bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens für $T = \text{konst.}$ die Formel⁷⁵¹)

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_{\text{vap}}} = \frac{x_{\text{vap}} - x_{\text{liq}}}{x_{\text{vap}} (1 - x_{\text{vap}})} \quad (115)$$

(vergl. weiter *f*).

e) Andererseits ist die Frage der koexistierenden Phasen in erster Annäherung behandelt für kleine x (oder $1-x$); sind in erster Annäherung die thermischen Zustandsgleichungen der Gemische mit kleinem x als mit der thermischen Zustandsgleichung der Komponente $x=0$ korrespondierend anzusetzen, so lassen sich alle Koexistenzbedingungen jener Gemische in erster Annäherung nach x ausdrücken mittels der thermischen Zustandsgleichung dieser Komponente und der zwei Grössen $(dT_{kx}/dx)_{x=0}$ und $(dp_{kx}/dx)_{x=0}$, und analoges gilt für kleines $1-x$ ⁷⁵²). Die für diesen Fall ausgeführten Rechnungen sind von Bedeutung für die Aufklärung über die abnormalen Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas eines einkomponentigen Stoffes²³⁹) und für die Ableitung der Zustandsgleichung einer beschwerlich rein zu bekommenden einkomponentigen Substanz aus Messungen an einer nicht ganz reinen (vergl. Fussn. 49 und 239)⁷⁵³) und wurden die betreffenden Leidener Arbeiten⁷⁵²) teilweise auch bestimmt durch die geplante Anwen-

750) Wir verweisen auf *J. D. van der Waals* [b] p. 146 u. f., *J. P. Kuenen* [b] p. 45, 117 u. f.

751) *J. D. van der Waals* [b] p. 137. Formeln, die wesentlich mit dieser übereinstimmen, wurden abgeleitet von *P. Duhem*, *Ann. de l'Ec. norm. sup.* (3) 4 (1887), p. 9, 6 (1889), p. 153, *M. Margules*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 104 (1895), p. 1243, *R. A. Lehfeldt*, *Phil. Mag.* (5) 40 (1895), p. 397.

752) *J. D. van der Waals* [e] Mai, Juni 1895, Sept. 1905, p. 230, 240, 249, *W. H. Keesom*, *Leiden Comm.* Nr. 75 (1901), 79 (1902), [a], *J. E. Verschaffelt*, *Leiden Comm.* Nr. 81 (1902), *Suppl.* Nr. 6 (1903), vergl. auch *Suppl.* Nr. 7 (1903), *D. J. Korteweg*, *Amsterdam Akad. Versl.* Jan. 1903.

753) Anwendung auf Messungsergebnisse von *Kuenen* an Äthan: *W. H. Keesom*, *Leiden Comm.* Nr. 79 (1902), auf eigenen an CO_2 : [a]. Die da gegebenen Formeln ermöglichen an der Dampfdrucksteigerung bei der isothermischen Kondensation den Gehalt an Beimischung zu beurteilen. Vergl. auch Fussn. 756.

ung auf die Korrektur experimenteller Zustandsgleichungen der Edelgase, von denen gefürchtet wurde, dass dieselben nicht rein darzustellen wären ⁷⁵⁴⁾ ⁷⁵⁵⁾.

f) Sind die beiden vereinfachenden Annahmen von d und e zugleich erfüllt, so ergibt sich die Theorie der *verdünnten Lösungen*. Für diesen Fall geht Gl. (115) über in

$$\frac{p_{\text{koex}, x_{\text{vap}}, x_{\text{liq}}, T} - p_{\text{koex}, x_{\text{vap}}} = x_{\text{liq}} = 0, T}{p_{\text{koex}, x_{\text{vap}}} = x_{\text{liq}} = 0, T} = x_{\text{vap}} - x_{\text{liq}}, \quad (116)$$

die *Planck'sche* ⁷⁵⁶⁾ Formel für die *Dampfspannungserniedrigung* verdünnter Lösungen, aus der mit der *Clapeyron-Clausius'schen* Formel für die Hauptkomponente

$$T_{\text{koex}, x_{\text{vap}}, x_{\text{liq}}, p} - T_{\text{koex}, x_{\text{vap}}} = x_{\text{liq}} = 0, p = \frac{x_{\text{liq}} - x_{\text{vap}}}{\left(\frac{\lambda}{RT_{\text{koex}}^2}\right)} x_{\text{vap}} = x_{\text{liq}} = 0, p \quad (117)$$

für die *Siedepunktserhöhung* folgt ⁷⁵⁶⁾.

Wir können nun den Fall denken, dass an der einen Seite der Fläche die Flüssigkeit schon in den glasigen Zustand übergeht, und werden so durch unsere Betrachtungen zum Fall der Lösung eines glasig festen Körpers in einer Flüssigkeit geführt, den wir sowie den Fall der Lösung eines kristallinen Körpers analog Abschn. V behandeln. Wir beschränken uns hier auf den Teil der Fläche, welcher dem gewöhnlichen fluiden Gleichgewichtszustand ganz nahe dem der

754) Vergl. die Anwendung auf Argon von G. A. Crommelin, Leiden Comm. Nr. 115 (1910), Diss. Leiden 1910.

755) Die Messungen *Verschaffelt's*, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), 47 (1899) beziehen sich auf den Fall, dass bei grosser Differenz der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten bei einer Temperatur, die noch wenig unterhalb der höchsten jener kritischen Temperaturen ist, die Falte noch kaum auf der ψ -Fläche zum Vorschein tritt Ein anderer Fall ist der, dass die Falte an der einen Seite schon eine äusserst grosse Ausdehnung hat, wie bei den Versuchen mit Heliumgemischen mit sehr wenig Wasserstoff beim Schmelzpunkt des letzteren. Noch weiter geht z. B. Quecksilber in Berührung mit Wasserstoff. Doch ist an der Lösung des Wasserstoffs in Quecksilber nach der Theorie wohl nicht zu zweifeln. Dieser Fall gehört schon zu den in f behandelten.

756) M. Planck, ZS. physik. Chem. 2 (1888), p. 405. Der *Nernst'sche Verteilungssatz*, W. Nernst, ZS. physik. Chem. 8 (1891), p. 110, [c] p. 490, gibt für die hier behandelten Fälle die Beziehung $x_{\text{liq}} : x_{\text{vap}} = \text{konst.}$ bei gegebenem T . Vergl. W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), p. 5 u. f., für den Wert dieses Verhältnisses für die in e behandelten Fälle (vergl. Fussn. 753).

reinen Flüssigkeit entspricht, unter der Voraussetzung, dass $x_{\text{vap}} = 0$. Dann folgen aus Gl. (116) und (117) die *van 't Hoff*'schen Dampfspannungserniedrigungs- und Siedepunkterhöhungsgesetze, auf welche auch die Einführung des osmotischen Drucks führt⁷⁵⁷⁾⁷⁵⁸⁾. Für die Erforschung der Zustandsgleichung haben die hier erwähnten Erscheinungen, in welchen alles spezifische der Stoffe bis auf die molekulare Menge wegfällt, auch nur insofern Bedeutung, als dieselben benutzt sind, um auf das Molekulargewicht der Komponente, dessen Konzentration in der Dampfphase Null ist, also auf dessen R_w bei sehr niedriger reduzierter Temperatur (im festen Zustand) zu schliessen.

68. Die Längsfalte u.s.w. der ψ -Fläche für den fluiden Zustand⁷⁵⁹⁾.

a) Schon bei der ersten Aufstellung seiner Theorie zog *van der Waals* ein komplizierteres Verhalten der Falten in der ψ -Fläche in

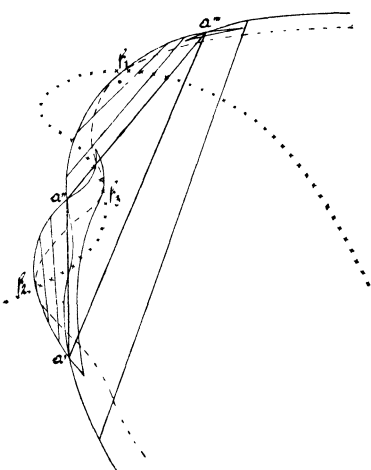


Fig. 57.

Betracht, indem er, vergl. das schematische Modell *van der Waals* [b] p. 23, ausser der Querfalte (Nr. 67) eine in der Hauptsache der v -Achse parallel nach der Seite der kleinen Werte von v verlaufende *Längsfalte* annahm. Es bedingt diese die Koexistenz zweier Flüssigkeitsphasen bei *beschränkter Mischbarkeit* der Komponenten im flüssigen Zustande und kann mit der Querfalte zum dreiphasischen Gleichgewicht führen (vergl. Nr. 13a). Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes⁷²¹⁾ verweisen wir für dieselbe auf die Arbeiten

von *van der Waals*, *Kuenen*, *van Laar*⁷⁶⁰⁾. Nur stellen wir in Fig. 57

757) *J. H. van 't Hoff*. ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 481.

758) Das Sinken des Druckes durch die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes ergibt sich unmittelbar aus dem Steigen des Potentialabschnittes, wenn man die Berührungsebene für diesen Fall von der Seite $x = 0$ auf die $\int v T x$ -Fläche übergehen lässt.

759) Die Berücksichtigung der festen Phasen vergl. Nr. 75.

760) *J. D. van der Waals* [b], vergl. auch Fussn. 122, *J. P. Kuenen* [b], *J. J. van Laar* [c], auch Amsterdam Akad. Versl. 1905 Jan. p. 573, März p. 660, 685, Mai p. 14, Dez. p. 582, 1906 Sept. p. 227, Arch. Teyler (2) 9 (1905), p. 369, (2) 10

(schematisch) das Heraustreten einer *Seitenfalte* mit Faltenpunkt f_2 aus der Querfalte als *Hauptfalte* dar. Es ist $\times \times \times \times$ die Faltenpunktskurve im x, v -Diagramm (vergl. Nr. 67b), - - - - die Spinodale und $a'a''a'''$ das isophasische Dreieck (Nr. 8d) für die Temperatur T , f_3 ist ein *verborgener* (nicht realisirbarer) *Faltenpunkt*¹¹⁵).

Die Gestalt der Faltenpunktskurve und das Auftreten der Dreiphasengleichgewichte werden, wie *van der Waals* bei seinen allgemeinen

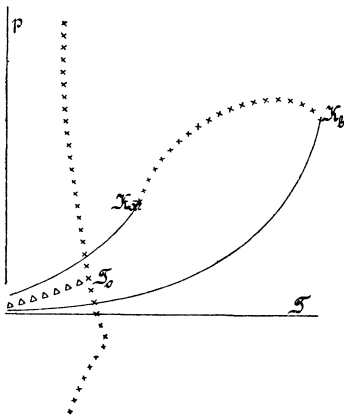


Fig. 58.

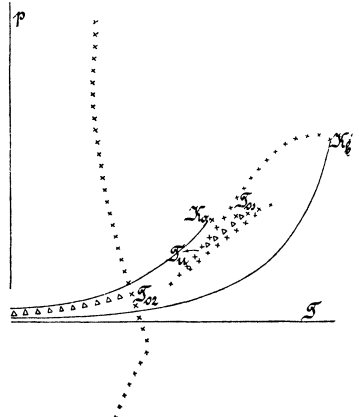


Fig. 59.

Untersuchungen gezeigt hat (vergl. c), stark beeinflusst durch den Wert der Grösse $l_w = a_{wab}^2 - a_{waa} a_{wbb}$. Je nach dessen Wert zeigt sich eine grosse Verschiedenheit von Fällen, die nach c zu behandeln sind. Um ein Beispiel für den Einfluss der Verhältnisse T_{ka}/T_{kb} und p_{ka}/p_{kb} zu geben, wollen wir uns Fälle denken, in denen $l_w = 0$ ²⁴⁵. Fig. 58, 59 und 60 (schematisch) stellen nach *van Laar*⁷⁶⁰ einige Typen

(1905), p. 19, (1906), p. 109, (2) 11 (1907), p. 51. Auch J. Timmermans, Diss. Bruxelles 1911.

Die Fig. 12, vergl. auch *Kuener* [b] p. 147, kann annähernd zur Erläuterung des dreiphasischen Gleichgewichts von Gemischen von Äther und Wasser dienen. $b''e'''c''$ wäre die Projektion auf der x, v -Ebene des Dampfzweiges der Konnodale der ψ -Fläche, deren x -Achse parallel den Zeilen und deren v -Achse senkrecht zu den Zeilen des Textes laufen. $b''b'$ stellen die Koexistenz von Dampf mit der einen Flüssigkeit (z. B. feuchtem Äther), $c''c'$ die Koexistenz von Dampf mit der andern Flüssigkeit (z. B. ätherhaltendem Wasser), $a'a''$ die Koexistenz zwischen zwei Flüssigkeitsphasen dar. $e'e''e'''$ ist das Dreiphasendreieck. Der Faltenpunkt f liegt im metastabilen Gebiet. Ist die Konnodale $a'e'fe''a''$ auch an der anderen, den kleinen v entsprechenden Seite geschlossen, so ergibt sich die Möglichkeit der *Mischung von Flüssigkeiten durch Druck*, was *van der Waals* bei genügend hohem Druck immer möglich meint.

von Faltenpunktskurven ⁷⁶¹⁾ für diesen speziellen Fall dar, wenn auch $2b_{wab} - b_{waa} - b_{wbb} = 0$ angenommen wird ²⁴⁵⁾.

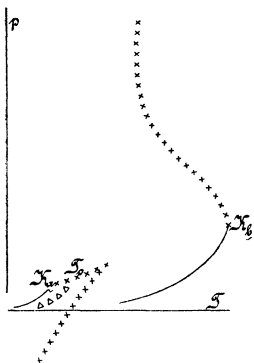


Fig. 60.

$\times \times \times \times$ ist die Faltenpunktskurve (Nr. 67b), $\Delta \Delta \Delta \Delta$ die Dreiphasenkurve. Die Punkte T stellen kritische Trennungspunkte ⁷⁶²⁾ dar, und zwar T_o ein oberer, T_u ein unterer kritischer Trennungspunkt. In diesen Punkten geht das dreiphasische Gleichgewicht in ein zweiphasisches über, indem zwei der Phasen (in Fig. 58 und 60, sowie in T_{o2} von Fig. 59 zwei Flüssigkeitsphasen) in einer kritischen identisch werden (vergl. Fussn. 579).

b) Bei grossem Unterschied der kritischen Temperaturen und schwacher gegenseitiger Anziehung (a_{wab}) der Moleküle der Komponenten wird in gewissen Fällen eine von der Seite $x = 0$ nach der Seite $v = b_{wx}$ schief überlaufende Falte auftreten. Auf dieser kann, wenn $b_{w\Gamma b} < b_{w\Gamma a}$, eine barotropische Berührungsschne (b in der schematischen Fig. 61) die Koexistenz zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase gleicher Dichte anzeigen, sodass bei Überschreiten des betreffenden Druckes die beiden Phasen unter dem Einfluss der Schwere und bei Aufhebung von hemmenden kapillaren u. s. w. Wirkungen ihren Platz gegenseitig wechseln ⁷⁶³⁾.

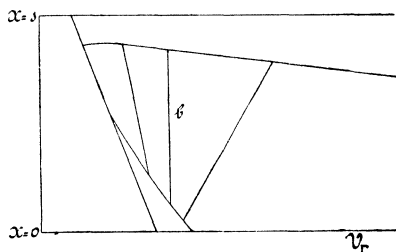


Fig. 61.

761) Durch T_o , bzw. T_o und T_u , abgegrenzte Teile dieser Faltenpunktskurven gehören dem nicht absolut stabilen Gebiet an.

762) Vergl. J. P. Kuenen [b] p. 153. In einem solchen Punkt trennen sich zwei Zweige von Konnodalen auf der ψ -Fläche bei wachsender oder abnehmender Temperatur von einander in der durch Fig. 10—12 erläuterten Weise. Orme Masson, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 500, nannte denselben einen kritischen Lösungspunkt. E. H. Büchner, Diss. Amsterdam 1905, führte den Namen kritischer Endpunkt an.

763) Das Sinken der Gasphase in der Flüssigkeitsphase wurde von H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 96a (1906) beobachtet an einem Gemisch von He und H_2 . Wir verweisen weiter auf H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), Suppl. Nr. 15, 16 (1907), W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96c (1906/07), Suppl. Nr. 18b (1907), J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1905, April

c) Van der Waals¹²⁶⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen die Eigenschaften der Isobaren [Fig. 62 gibt nach van der Waals⁷⁶⁴⁾ ein allgemeines Isobarendiagramm, aus welchem ($\frac{\partial^2 a_{wx}}{\partial x^2}$ ist > 0 vorausgesetzt) für ein gegebenes Stoffpaar bei gegebenem T das v, x -Diagramm der Isobaren durch Ausschneiden eines entsprechenden horizontalen Streifens zu erhalten ist], Substitutions- und Potentialkurven eingehend untersucht, und gezeigt, wie man aus denselben und besonders aus der relativen Lage und bzw. Durchschneidung der Kurven

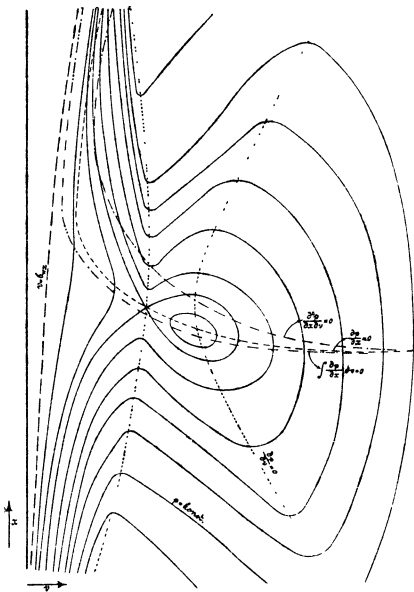


Fig 62.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0, \quad \int_v^{\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{vT} dv = 0 \text{ u.s.w.}$$

ganz allgemeine Schlüsse über den Verlauf der Spinodal-, Konnodal- und Faltenpunktskurven, über das Auftreten homogener und heterogener Doppelfaltenpunkte (Nr. 12b), realisirbarer und verborgener (a) Faltenpunkte u.s.w. ableiten, und z. B. mit dem Verhalten von a_{wx} und b_{wx} als Funktionen von x , oder, wenn wir speziell Gl. (15) und (16)

annehmen, von a_{wab} , b_{wab} zu a_{waa} u.s.w. in Verbindung bringen kann (vergl. auch Nr. 13b). Es wäre so möglich, umgekehrt aus Experi-

1907, vergl. auch J. D. van der Waals [e] Dez. 1906. Schwimmen eines festen Körpers (H_2) in einem Gasmisch (He und H_2): H. Kamerlingh Onnes bei dem in Fussn. 213 erwähnten Versuch. Es liegt Grund vor, beim Auftreten dieser schief überlaufenden Falte unter gewissen Bedingungen beschränkte Mischbarkeit im Gaszustande zu erwarten, vergl. Fussn. 158.

764) J. D. van der Waals [e] Febr. 1907; vergl. H. Kamerlingh Onnes und Frl. T. C. Jolles, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) Pl. II und III, Fig. 3. Vergl. dazu auch Ph. Kohnstamm, Amsterdam Akad. Versl. Jan., Febr., April 1909.

Van der Waals wurde bei dieser Untersuchung auf die Möglichkeit doppelter retrograder Kondensation geführt [e] März 1909, p. 856. Vergl. dazu Ph. Kohnstamm und J. Chr. Reeders, Amsterdam Akad. Versl. April 1909, p. 1036, Sept. 1911, p. 359.

menten über Mischbarkeit im flüssigen Zustande und über die Änderung jener Mischbarkeit mit Druck und Temperatur Schlüsse über a_{wab} und b_{wab} zu ziehen.

Nach dieser Theorie wurde an der Hand der vorliegenden Experimente ⁷⁶³⁾ der mutmassliche Lauf der Faltenpunktskurve für Gemische von He und H₂ von *van der Waals* ⁷⁶⁵⁾ in Fig. 63 schematisch dargestellt.

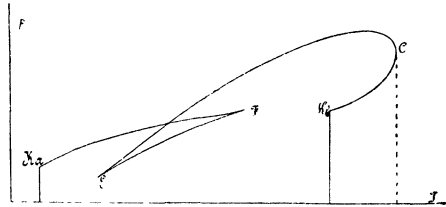


Fig. 63.

69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe ⁷⁶⁶⁾. a) Für die dreikomponentigen Stoffe oder ternären Gemische ⁷⁶⁷⁾ kommt von den *Gibbs'schen* Tangentialflächen ⁹⁸⁾ hauptsächlich nur die *Gibbs'sche* $\mathfrak{F}_{pT,xy}$, x, y -Fläche (abgekürzt die ζ -Fläche) in Anwendung. Die Zusammensetzung einer

Phase, gegeben durch die molekularen Gehalte $x, y, 1-x-y$ an den Komponenten A, B, C , wird nach *Gibbs* ⁷⁶⁸⁾ durch einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck angegeben (Fig. 64). Es gibt dann die ζ -Fläche ⁷⁶⁹⁾ durch ihre mehrfachen Berührungsebenen die bei bestimmten p und T koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzung

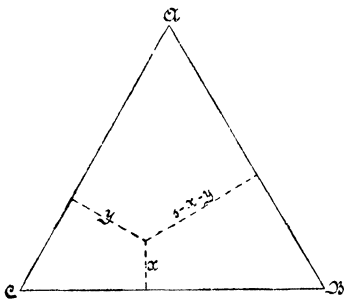


Fig. 64.

⁷⁶⁵⁾ *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1907, Fig. 28. E und F sind heterogene Doppelfaltenpunkte, C ist ein homogener Doppelfaltenpunkt der ersten Art (Nr. 12b). Vergl. mit dieser Fig. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 16 (1907) Fig. 5, in der die Maximumfaltenpunktstemperatur (C in Fig. 63) nicht auftritt.

⁷⁶⁶⁾ Vergl. Fussn. 241 und Nr. 35c.

⁷⁶⁷⁾ Es sind diese besonders eingehend sowohl nach theoretischer wie nach experimenteller Seite untersucht von *F. A. H. Schreinemakers*. Wir verweisen hierfür auf die Originalarbeiten *ZS. physik. Chem.* 22 (1897) u. s. w. und *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c].

⁷⁶⁸⁾ *J. W. Gibbs* [c] p. 176. *Bakhuis Roozeboom*, *ZS. physik. Chem.* 12 (1893), p. 359, und *van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 556 verwenden ein gleichschenkliges rechtwinkliges Dreieck. Eine andere Darstellung: *van Rijn van Alkemade*, *ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 306.

⁷⁶⁹⁾ Es tritt in der ζ -Fläche für einen gewissen Temperaturbereich eine dreiblättrige Falte ¹¹⁹⁾ auf, die aber in der Nähe des Faltenpunktes dieselben Eigenschaften

zung in der x, y -Projektion durch die Projektion der Konnodalkurven mit den Nodengeraden angegeben werden kann ⁷⁷⁰).

Da die Zustandsgleichung eines ternären Gemisches in erster Annäherung ⁷⁷¹) nur vom paarweise gegenseitigen Verhalten der Moleküle ($awab, awbc, \dots, bwab, \dots$) abhängig ist, so ist die $\mathfrak{F}_{pTxy}, x, y$ -Fläche durch die \mathfrak{F}_{pT} darstellenden Kurven in den Ebenen $x = 0, y = 0, x + y = 1$, bestimmt ⁷⁷²).

b) Für quaternäre Gemische, für die der molekulare Gehalt an den Komponenten durch $x, y, z, 1 - x - y - z$ angegeben wird, kann man sich zur Ableitung der koexistierenden Phasen *Gibbs'scher* Tangentialflächen bedienen wie z. B. jedesmal bei gegebenen p, T und $\partial\mathfrak{F}/\partial z$ einer $\mathfrak{F}_{pTxy} \partial\mathfrak{F}/\partial z, x, y$ -Fläche (vergl. Fussn. 98) ⁷⁷³).

Sämtliche Koexistenzbedingungen bei p, T dagegen können abgeleitet werden mittels eines *Gibbs'schen* Tangentialraumes, der in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit \mathfrak{F}_{pTxyz} als Funktion von x, y, z , welche analog Fig. 64 durch die Punkte innerhalb eines regelmässigen Tetraeders angegeben werden, darstellt. Die die koexistierenden Phasen anweisenden Konnoden ⁷⁷⁴) bilden in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit eine *Konnodalfläche*, deren Projektion im x, y, z -Tetraeder die x, y, z -Projektion der *Konnodalfläche* gibt. Der Zusammenhang der

hat wie die Falte in der ψ -Fläche für binäre Gemische, und daher zu denselben kritischen Erscheinungen wie dort führt (*van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 559, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 216). Vergl. für die ζ -Fläche auch *W. Ostwald* [c] p. 1003.

770) Für die p, x, y -Flächen der koexistierenden Phasen bei konstantem T vergl. auch *W. Ostwald* [c] p. 988, *B. M. van Dalsen*, Diss. Amsterdam 1906.

771) Dieses gilt aber jedenfalls nur, solange Stösse zwischen mehr als zwei Molekülen und Anwesenheit von mehreren Molekülen in der Wirkungssphäre eines Moleküls nicht in Betracht kommen. Über den Einfluss dieser Umstände ist bis jetzt nichts bekannt.

772) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1902, p. 285 über das Auftreten eines Minimums der kritischen Temperatur bei ungeänderter Zusammensetzung bei ternären Gemischen. Bei mehrkomponentigen: *B. M. van Dalsen*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1904, p. 167.

773) Es ist dieses analog der Konstruktion der koexistierenden Phasen für binäre Gemische mittels Doppeltangenten an den *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) $q = \text{konst.}$ (Substitutionskurven Nr. 66d) im $\psi - qx, v$ -Diagramm, vergl. weiter die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion auf die Substitutionskurven im p, v -Diagramm Nr. 67c.

774) Berührungspunkte eines den *Gibbs'schen* Tangentialraum zwei- (oder mehr-) fach berührenden ebenen Raumes.

verschiedene Phasen darstellenden Blätter derselben kann durch *kritische Kurven* ermittelt werden ⁷⁷⁵).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei ⁷⁷⁶) Molekülarten (Nr. 1b) auftreten, sind als binäre Gemische aufzufassen, bei denen aber die Komponenten in einander übergehen bis \mathfrak{F}_{VT} bei gegebenen T und V minimal wird. Es kommt also von der \mathfrak{F}_{vT} , v , x -Fläche für T nur die Schattenkurve ¹²⁹) für der x -Achse paralleles Licht in Betracht ⁷⁷⁷). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben ⁷⁷⁸).

Ordnet man die auf der \mathfrak{F}_{vT} , v -Ebene durch der x -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven ¹³⁰) nach T , so bekommt man eine aus *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) aufgebaute \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche für einen assoziierten Stoff, die sich bei niedrigen und hohen Werten von T den \mathfrak{F}_{vT} -Flächen der beiden Molekülarten anschliesst. Zu derselben kommt man auf andre Weise als Enveloppe der \mathfrak{F}_{vTx} , v , T -Flächen für konstant gehaltenes x . In ähnlicher Weise kann eine *Gibbs'sche* \mathfrak{F}_{sv} -Fläche ⁷⁷⁹), im Allgemeinen eine $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche ⁷⁸⁰) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe ⁷⁸¹) Zustand. a) Der in Nr. 3b angegebenen und in Nr. 47b entwickelten Auffassung entsprechend können die

775) Vergl. weiter *F. A. H. Schreinemakers*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1907, p. 580, April 1908, p. 843, ZS. physik. Chem. 59 (1907), p. 641. Die Verallgemeinerung dieser Darstellungen für mehrkomponentige Systeme ist einleuchtend.

776) Wir beschränken uns in dieser Darstellung auf die Annahme zweier Molekülarten. Die Verallgemeinerung für mehrere Molekülarten (vergl. Fussn. 340) ist im Allgemeinen nach b zu führen.

777) Es muss hier die lineare x -Funktion (Nr. 66b) in Rechnung gezogen werden, vergl. *van der Waals* [b] p. 28.

778) *J. D. van der Waals* [b] p. 28.

779) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66, p. 14, die *Gibbs'sche* Fläche für Wasser denselben und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), für mögliche barotropische (Nr. 68b) Erscheinungen für einen assoziierten Stoff *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 8, *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 18b (1907).

780) *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253. Die Zusammensetzung der Phasen muss bei diesen Flächen an den auf denselben gezogenen Isomignen abgelesen werden.

781) Vergl. *G. Tammann* [a] p. 4 und Nr. 78, auch *H. Kamerlingh Onnes*

Zustandsgleichungen für den fluiden und für den festen Zustand nicht mehr unabhängig von einander ergründet werden. Die Ansätze, welche bisher für die Erklärung des festen Zustandes gemacht sind (Nr. 74), genügen nicht, um die Zustandsgleichung des fluiden Zustandes zu einer auch die festen Zustände umfassenden zu erweitern. Wir dürfen aber davon ausgehen, dass die thermische Zustandsgleichung für den festen Zustand jedenfalls aus der entsprechenden *Gibbs'schen* Fundamentalfläche abgeleitet werden kann. Die Behandlung der Prozesse, die den festen Zustand bedingen (Nr. 47b), nach den Prinzipien der statistischen Mechanik, führt sogar notwendig dazu, zuerst die entsprechende *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung aufzustellen (vergl. Nr. 58a)⁷⁸²). Demgemäss bringen wir die Behandlung derselben unter dem Gesichtspunkt, die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen für den fluiden Zustand zu solchen zu ergänzen, welche sämtliche Aggregatzustände umfassen. Wir erlangen in dieser Weise zugleich die übersichtlichste Darstellung der Beziehungen zwischen dem fluiden und den verschiedenen festen Zuständen.

b) Bei sinkender reduzierter Temperatur nimmt die Viskosität der Flüssigkeiten stark zu, bei vielen setzt sich dieses soweit fort, dass dieselben durch einen syrupartigen Zustand kontinuierlich in einen glasig-amorphen übergehen, nämlich einen solchen, der, wenn man ihn einer gerichteten Spannung⁷⁸³) unterhalb einer gewissen Grenze (der Bruchgrenze) aussetzt,

und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 12. Auf den *kolloidal-amorphen* Zustand von einfachen Körpern und Gemischen wird hier nicht eingegangen. Bei demselben spielt die Kapillarität eine bedeutende Rolle. Siehe für Kolloide: *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905; *A. Müller*, Allgem. Chemie der Kolloide (*Bredig's* Handbuch der angew. physik. Chemie Bd. 8), Leipzig 1907; und die *Kolloid-Zeitschrift*.

782) Zwar ist die Behandlung der statistischen Mechanik hier mit Hilfe der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (Nr. 57f) zu ergänzen, denn letztere gehen in die Ableitung der spezifischen Wärme ein (Nr. 74c) und Eigentümlichkeiten der letzteren sind mit solchen der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 43d) innig verknüpft.

Eine Fundamentalgleichung, bei welcher nicht zugleich das Entstehen Nr. 47b gemäss (vergl. Nr. 74a) der Elastizität für gerichtete Spannungen hervortritt, kann nur als eine rohe Skizze der anzustrebenden betrachtet werden. Wir müssen uns aber auf die von gerichteten Spannungen freien Zustände beschränken (vergl. Fussn. 60).

783) Für in alle Richtungen gleiche (hydrostatische) Zusammendrückung ist das Nachgeben für den festen Zustand gleich wie für den liquiden, wenn überhaupt auftretend, jedenfalls bei den bis jetzt erreichten Drucken noch nicht konstatiert. Bei unilateraler Zusammendrückung kann der kristallinische (Nr. 71) Stoff nach *W. Spring*, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique* 23 (1904), p. 1, 187, teil-

eine Formänderung erleidet, die ganz oder teilweise als eine elastische Formänderung anzusehen ist, d. h. eine solche, welche bei Aufhebung der Spannung nach einer endlichen Zeit mit einer durch eine *Extinktionszeit* bestimmten Geschwindigkeit (entweder anfangs mit gedämpfter periodischer Bewegung oder von Anfang an gleich aperiodisch) wieder abstirbt⁷⁸⁴). Teilweise kann er auch noch mit einer sehr grossen inneren Reibung⁷⁸⁵) der Spannung nachgeben⁷⁸⁶)⁷⁸⁷). Mit dem kontinuierlichen

weise übergehen in einen mit kleinerer innerer Reibung behafteten *pseudo-liquiden* Zustand [vergl. auch *G. F. Beilby*, *Phil. Mag.* (6) 8 (1904), p. 258], wobei die Dichte nach Zurückkehr zum Nulldruck meistens kleiner geworden ist (vergl. Fussn. 787).

784) Für die Litteratur über elastische Nachwirkung verweisen wir auf *Chwolson*, Lehrbuch der Physik I, p. 752, *Guillaume*, *Rapports etc.* Paris 1900 t. 1, p. 432, *A. Joffé*, *Ann. d. Phys.* (4) 20 (1906), p. 919.

785) Für die innere Reibung plastischer und fester Körper verweisen wir auf *Winkelmann's* Handbuch der Physik I 2, Leipzig 1908, p. 1394, 1410.

786) Ob bei glasig-amorphen Stoffen immer ein teilweises Nachgeben stattfindet und daher für diese eine Elastizitätsgrenze nicht existirt oder umgekehrt, ist nicht sichergestellt. *Th. Schwedoff*⁷⁸⁸) meint, dass sogar bei einer Gelatinelösung, deren Rigidität er angibt als $1,8 \times 10^{-12} \times$ die des Stahls, das Nachgeben erst anfängt, wenn die Deformation eine gewisse Grenze überschreitet, sodass für kleinere Deformationen die genannte Lösung vollkommen elastisch sei (vergl. aber Fussn. 788). Man siehe auch die Versuche von *C. Rohloff* und *Shinjo*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 442, über die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen, vergl. auch *R. Reiger*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 537, und die Versuche von *A. O. Rankine*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 447, über die Abnahme der Torsionskraft in denselben.

787) Die Grösse der inneren Reibung (vergl. Fussn. 824) wird bedingen, ob ein regelmässiges Fliesen längs Stromlinien zur Beobachtung kommt oder ob das Nachgeben sich nur noch in dem Überbleiben einer geringen permanenten Deformation äussert. Ob bei vollkommen homogenen glasig-amorphen Stoffen diese permanente Deformation den Gesetzen des Fließens entsprechend mit der Zeit, während welcher die deformirende Kraft gewirkt hat, proportional ansteigt, oder ob dieselbe einem gewissen Grenzwert zustrebt, oder vielleicht bei denselben gar nicht auftritt, ist nicht entschieden.

Feste homogene kristallisierte Körper (Kristalle, Nr. 71) können einer gerichteten Spannung ohne Verlust des kontinuierlichen Zusammenhangs durch Gleiten längs Gleitflächen in eine andere Gleichgewichtslage hinein permanent nachgeben. *O. Faust* und *G. Tammann*, *ZS. physik. Chem.* 75 (1910), p. 108, nehmen dafür eine Elastizitätsgrenze als unteren Wert der nötigen Spannung an. Dagegen nimmt *W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig und Berlin 1910, p. 192, als Folge jeder Einwirkung einer gerichteten Spannung eine permanente Deformation an.

Der Anfang des Nachgebens mikrokristallinischer Stoffe [Metalle, vergl. auch *G. Massol* und *A. Faucon*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 268, über Fettsäuren], die aus kleinen Kristallen in einer amorphen Masse eingebettet bestehen, geschieht nach *O. Faust* und *G. Tammann* l. c., der verschiedenen Festigkeit jener Modifikationen entsprechend, entweder dadurch, dass die Kristalle längs ihren Gleitflächen in andere Gleichgewichtslagen gleiten, oder dadurch, dass die amorphe Masse nach-

Anwachsen der Viskosität⁷⁸⁸) und Rigidität geht eine kontinuierliche Änderung sämtlicher thermodynamischen Grössen zusammen, es lässt sich demzufolge der glasige Zustand als eine kontinuierliche Fortsetzung des Liquidkammes (vergl. Nr. 63) auf der Energiefläche darstellen⁷⁸⁹). Dieser Kamm bleibt durch eine Falte mit dem entsprechenden zugehörigen Dampfgebiet zusammenhängen⁷⁹⁰). Die Liq.-Gaskonnodale setzt sich dabei

gibt. Vergl. auch *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1914, p. 181. *E. Rasch*, Berlin Sitz.-Ber. 1908, p. 210, will das Fliessen der festen Körper (Metalle) durch die Annahme erklären, dass im Material eine zähflüssige Phase mit einer festen in Berührung steht, welche jede in die andere übergehen kann (vergl. Fussn. 783). Siehe über das Fliessen fester Körper noch *Spring*, Rappports etc. Paris 1900, t. 1, p. 402, *A. von Obermayer*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 113 (1904), p. 511, *R. Threlfall*, J. chem. soc. 93 (1908), p. 1333, *E. N. da C. Andrade*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 709. Bei den eigentlichen Gläsern ist aber das Fliessen nicht konstatirt.

788) Die Fluidität (das Reziproke der Viskosität) wird auch aufgefasst als bedingt durch die *Relaxation* von rigiden Deformationen: *Poisson*, J. école polytechn. t. 13, 20ième cah. (1829), p. 1, *G. G. Stokes*, Cambr. Phil. Trans. 8 (1849), p. 312, *J. C. Maxwell*, Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 133. Ob die Versuche über die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten Flüssigkeiten [*J. C. Maxwell*, Proc. Roy. Soc. 22 (1873), p. 46; *A. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 110; *G. de Metz*, Ann. Phys. Chem. 35 (1888), p. 497, Paris C. R. 134 (1902), p. 1353, 136 (1903), p. 604, La double réfraction accidentelle dans les liquides, Paris 1906] sowie in deformirten halbflüssigen (plastischen) Körpern (*Mach*, optisch-akustische Versuche, Prag 1873, p. 25), oder die Torsionsversuche von *Th. Schwedoff*, J. de phys. (2) 8 (1889), p. 341, Rappports congrès intern. de phys. Paris 1900 t. 1, p. 478 [siehe auch J. de phys. (3) 1 (1892), p. 49 über die *Kundt'schen* Versuche mit Kolloidum; und die Versuche von *L. Lauer* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 141, und von *O. Faust* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 51, über Verschiebungselastizität bei Flüssigkeiten] das Auftreten und in einer messbaren Zeit Relaxiren rigider Deformationen in Flüssigkeiten [die Theorie der Bewegung dieser *plastiko-visköser* Körper wurde besonders ausgearbeitet von *L. Natanson*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. 1901, p. 97, 161; 1902, p. 19, 488, 494; 1904, p. 1, *Natanson—Zaremba* ibid. 1903/04 passim, *C. Zakrzewski* ibid. 1902, p. 235, 1904, p. 50] anzeigen, und demnach den Übergang von sehr grossen Relaxationszeiten der festen Körper zu den sehr kleinen der Flüssigkeiten aufweisen, oder ob jene der Relaxation zugeschriebenen Erscheinungen der optisch nicht-homogenen Struktur der Versuchskörper (Kolloide): *C. Zakrzewski* und *G. Kraft*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. (1905), p. 506, zuzuschreiben sind, bleibe noch dahingestellt.

789) Ob bei denselben p und T mehrere glasig-amorphe Zustände den Bedingungen des Gleichgewichts entsprechen können, ist nicht sichergestellt (vergl. *Bakhuys Roozeboom* [a] p. 181 und *Ostwald* [c] p. 456). Für die Limitdichte ohne Druck bei $T=0$ vergl. Nr. 39b.

790) Es ist keine Erscheinung bekannt, wodurch der Konnodale Gas-Glasig-amorph und mit dieser der betreffenden Falte nach niedrigen Temperaturen hin an der Gasseite eine Grenze gestellt wird (vergl. Fussn. 801). Der dem glasig-amorphen Zustand entsprechende Zweig dagegen wird, wie die ganze Energiefläche an dieser

kontinuierlich bis zu unmerklichen Dampfdichten fort (vergl. Nr. 71b). Umgekehrt sind viele keine merkbare Dampfspannung zeigende amorphe feste Stoffe bei steigender Temperatur kontinuierlich in Flüssigkeit überzuführen, dieselben sind als in einem glasigen Zustand sich befindend aufzufassen.

71. Der kristallinische Zustand. a) In anderen Fällen ⁷⁹¹⁾ tritt aber bei Erniedrigung der Temperatur ⁷⁹²⁾ plötzlich ⁷⁹³⁾ Übergang in den kristallinischen Zustand ein, die *Solidifikation*, während umgekehrt das Schmelzen der einmal gebildeten Kristalle bei derselben Temperatur stattfindet. Wie *James Thomson* ⁷⁹⁴⁾ zeigte, muss dies strenger so ausgesprochen werden, dass für jede Temperatur ein bestimmter Schmelzdruck für die gesättigte Koexistenz von Kristall und Flüssigkeit besteht ⁷⁹⁵⁾.

Die Zustände der Flüssigkeit, welche dem jeweiligen Schmelzdruck

Seite (vergl. Nr. 73e), nach den *Nernst-Planck*'schen Anschauungen (Nr. 74e) bei einem endlichen Wert von s zu Ende kommen. Ob man die Isothermen durch die Falte hindurch, ohne dass dieselben durch nicht als möglich denkbare Zustandsgebiete abgebrochen werden, verfolgen kann, bleibt dahingestellt (vergl. Nr. 23 und Fussn. 811).

791) Ob alle Stoffe entweder in den glasigen oder in den kristallinischen Zustand übergehen, ist durch die Eigenschaften des flüssigen Heliums, insbesondere durch das Auftreten eines Maximums der Dichte (vergl. Nr. 21b), wieder in Frage gestellt. Vergl. weiter Fussn. 814.

792) Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, ist bei vielen Stoffen ungefähr $\frac{2}{5}$ (etwa 0,3—0,5) der kritischen Temperatur Liquid-Gas. Bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur dürfte jener Bruchteil durchschnittlich etwas grösser sein als bei solchen mit höherer kritischer Temperatur.

793) *G. Quincke*, Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 60 [vergl. auch das Autoreferat Fortschr. d. Phys. 62, 1 (1906), p. 195], und verschiedene Artikel in Ann. d. Phys., nimmt für einen bestimmten Temperaturbereich beim Übergang vom kristallinischen festen in den flüssigen Zustand das Vorhandensein von ölartigen sichtbaren oder unsichtbaren Schaumwänden an.

794) *J. Thomson*, Edinb. Phil. Trans. 16 part 5 (1849), p. 575; experimentell am ersten an Wasser konstatiert von *Kelvin*, Phil. Mag. (3) 37 (1850), p. 123.

795) Kristallographisch verschiedene Kristallflächen an demselben Kristall (und auch Kanten und Ecken) haben bei derselben Temperatur einen verschiedenen Schmelzdruck: *R. Schenck*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal 1900, p. 313; *P. Pawlow*, ZS. f. Krist. 40 (1904/1905), p. 189, 555, 42 (1906), p. 120. [Die von *Pawlow* entwickelte thermodynamische Kristalltheorie wird wohl unberechtigt von *F. Pockels*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal. 1907, p. 737, vergl. *Keesom*, Beibl. 30 (1906), p. 1179, bestritten]. Auch der Dampfdruck ist für verschiedenartige Kristallflächen desselben Kristalls nicht derselbe, vergl. *P. Pawlow*, ZS.

und der jeweiligen Schmelztemperatur entsprechen, reihen sich auf dem uns schon bekannten Teil der Energiefläche (Nr. 63) zu einer Linie aneinander, welche wir als Teil einer Grenzlinie aufzufassen haben. Ist für eine Temperatur auch noch die *Schmelzwärme*, und die Dichte des Kristalls durch v_{sol} , für weitere Temperaturen die Dichte und die spezifische Wärme beide im Sättigungszustand (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24) gegeben, so lassen sich die darauffolgenden Sättigungszustände des Kristalls in dem u, s, v -Diagramm als eine Linie, Teil des Solidzweiges der Grenzlinie SL , der *Schmelzlinie*, darstellen⁷⁹⁶). Die Isophasen bilden zusammen einen Teil des SL -Blattes der derivirten (Nr. 11b) Fläche, welche die Grenzlinien und in dem Liquidzweig der SL -Grenzlinie zugleich den Flüssigkeitskamm berührt. Es lassen sich aber noch andere homogen-aequilibrirte Zustände des Kristalles angeben als der S -Zweig der SL -Grenzlinie. Auf Grund der Kompressibilität des Kristalles ergänzt dieser S -Zweig sich zunächst nach den kleinen Werten von v mit einem bald steil abfallenden Flächenstreifen, auf dem die derivirte Fläche wie auf einer Kante (vergl. Fussn. 105) berührend aufliegt. Dann können wir nach der Seite der grösseren Werte von v Zustände der Kristalle realisiren oder wenigstens realisirt denken⁷⁹⁷).

f. Krist. 40 (1904), p. 205. Vergl. Fussn. 934. Es entspricht also jeder Kristallform ein Kamm der u, s, v -Fläche.

Es setzt dies voraus, dass Gleichgewicht *unendlich* ausgedehnter Flächen mit Dampf oder Flüssigkeit möglich ist. Wegen des Auftretens von Kanten und Ecken wird das Gleichgewicht eine Krümmung der Flächen bedingen (vergl. *J. W. Gibbs* [c] p. 494). Auch könnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht für jede Kristallform eine *Limitgrösse* bei Gleichgewicht mit Flüssigkeit (und eine andere Limitgrösse bei Gleichgewicht mit Dampf) existire. Es ist jedenfalls auffallend, dass nicht Kristalle in jeder Grösse vorkommen. Vergl. dazu *J. W. Retgers*, ZS. physik. Chem. 9 (1892), p. 278, *G. Wulff*, ZS. f. Krist. 34 (1901), p. 462. Käme einem Kristall gleichgewichtsmässig eine gewisse Grösse zu, so wären die vorigen Betrachtungen hinfällig.

796) Die von *G. Tammann* [a] p. 55 aufgestellte Regel, dass bei gleichen p und T die glasig-amorphen Silikate durchweg reaktionsfähiger sind als die kristallinen, besagt also, dass bei gleichen p und T die Berührungsebene am S -Kamm (vergl. weiter im Text) durchweg höher (in der Richtung von $-U$) liegt als die an der glasig-amorphen Fortsetzung des L -Kammes.

797) Wenn nach *G. Tammann* [a] p. 93 Kristalle sich überhaupt nicht überhitzen lassen sollten, eine metastabile Fortsetzung des S -Kammes unter dem fundamentalen Dreieck SLG (vergl. l) also nicht zu realisiren sein sollte, so würde dieser Teil der Energiefläche wenigstens nicht die einfache Form bezw. Bedeutung haben können wie der entsprechende Teil des Liquidkammes. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 64, ist dagegen anderer Meinung. Vergl. auch die Beobachtungen von *F. M. Jaeger*,

welchen auch der obere nach der Flüssigkeitsseite abfallende Streifen des Kammes entspricht, sodass die S L-Grenzlinie als eine Konnodale auf der mit einem alleinstehenden Kamme ergänzten Energiefläche aufzufassen ist. Es lassen sich dieselben Betrachtungen über das Rollen der Berührungsebene über diese S L-Konnodale [deren einer Zweig auf dem L-, deren anderer auf dem S-Kamm⁷⁹⁸) liegt] anstellen wie bei der Konnodale der L G-Falte.

b) Können die drei Phasen wie bei CO₂ zugleich bestehen, so gibt es einen Druck und eine Temperatur, den *Tripelpunkt* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25), dem auf der Energiefläche ein dreiphasisches Dreieck entspricht⁷⁹⁹). Im Falle, dass nur ein S₁-Zustand bekannt ist, ist dies das *fundamentale Dreieck*⁸⁰⁰), dem sich die S₁ L- und L G-Blätter berührend anschliessen. In diesem Falle ist auch noch ein S₁ G-Blatt der derivirten Fläche zu realisiren, indem man von der S₁ G-Seite des dreiphasischen Dreiecks aus über die S₁- und G-Kämme die Berührungsebene weiter rollt. Es setzt sich auch dieses Blatt (vergl.

Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1906, p. 345. A. L. Day und E. T. Allen, ZS. physik. Chem. 54 (1906), p. 1, schliessen aus ihren Bestimmungen der Schmelzpunkte der Feldspate, dass Kristalle von Albit und Orthoklas sich überhitzen lassen. Die von ihnen oberhalb der Schmelztemperatur realisirten Zustände stellen aber keine mit der Zeit unveränderlichen (Nr. 1a) Phasen dar [vergl. G. Tammann, ZS. physik. Chem. 68 (1909), p. 257]. Vergl. weiter W. Ostwald [a] p. 994, A. Berthoud, J. chim. phys. 8 (1910), p. 337.

Dass der S-Kamm einen metastabilen Teil an der Seite der grösseren Werte von v hat, geht wohl am besten aus der Möglichkeit einer allseitigen Tension hervor; sonst würde z. B. das Haften des Quecksilbers¹⁶⁰) bei Anwesenheit eines sogar kleinen Teiles einer kristallinischen Substanz unmöglich sein (Gleiches gilt für den glasig-amorphen Zustand).

In der Schlussfolgerung von P. Pawlow, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 30, die grösseren Kristallfragmente seien in einem gewissen Temperaturbereich überhitzt gegen die kleineren, wird das Wort „überhitzt“ in andrem Sinne als hier verwendet: die von ihm realisirten Phasen stellen durch v und T charakterisirte Zustände dar, die in genügend grossen Dimensionen, sodass die Form und Grösse der Oberfläche nicht in Betracht kommen (vergl. Nr. 1a), stabil sind.

798) Nach G. Tammann [a] p. 70, ist die Kompressibilität des Kristalls immer kleiner als die seiner Schmelze; dieses sagt aus, dass der S-Kamm schärfer ist als der L-Kamm.

799) Manchmal wird der Druck des Tripelpunktes einfach Schmelzdruck, sogar der Tripelpunkt einfach Schmelzpunkt genannt (vergl. F. Kohlrusch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11te Aufl., Leipzig und Berlin 1910, p. 173). Es ist dies, wenn man Verwirrung vermeiden will, nicht zu empfehlen.

800) Vergl. J. W. Gibbs [b] p. 394.

Nr. 70b) bis nach unmerklichen Dichten fort⁸⁰¹⁾. Fig. 65 zeigt die beiden Kämme von grossen Werten von V aus gesehen. Die verschiedene

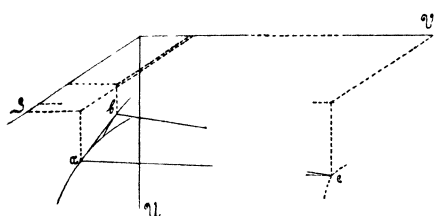


Fig. 65.

Krümmung derselben entspricht dem Unterschied der spezifischen Wärmen (vergl. Nr. 58c); b liegt auf dem S_1 -, c auf dem G-Teil. Von bc aus rollt die Berührungsebene nach den — S das S_1G -Blatt ab. In dieser Weise wird die *Sublimationslinie (Rauhrostlinie)* beschrieben. Stellt man die Änderung von p mit T entlang der LG-, LS_1 -, S_1G -Konnodalen im p, T -Diagramm⁸⁰²⁾ vor (Projektion der Kanten der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche auf die p, T -Ebene), so kommt man auf Fig. 5, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25.

72. Mehrere Kristallzustände. a) *Tammann* [a] p. 100 hat gezeigt, dass viele Stoffe, von denen bis jetzt nur eine kristallinische Aggregatsform bekannt war, durch höheren Druck in andere kristallinische Aggregatsformen übergehen. Besonders nach diesen Versuchen darf man annehmen, dass die Fähigkeit in verschiedenen Kristallformen aufzutreten, *Polymorphie*, eine allen⁸⁰³⁾ Stoffen gemeinsame Eigenschaft⁸⁰⁴⁾ ist. Fig. 66 Tafel V zeigt

801) *F. Kraft* und *L. Bergfeld*, Ber. d. D. chem. Ges. 38 (1905), p. 254, fanden Cd bei 156,5° C, K bei 90° C noch verdampfend. Nach *C. Zenghelis*, ZS. physik. Chem. 50 (1905), p. 219, wäre die Existenz des Dampfdrucks z. B. von schwer-schmelzbaren Metalloxyden, wie CuO u. s. w., bei gewöhnlicher Temperatur noch nachzuweisen. Wiewohl aus Extrapolation der Gl. (143) (vergl. Fussn. 953) wohl geschlossen werden dürfte, dass bei niedrigen t der Dampfdruck sehr rasch abnimmt. [*K. Scheel*, Physik. ZS. 6 (1905), p. 867, vergl. auch *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 94f (1906), p. 60, *W. Nernst*, Verh. d. D. physik. Ges. 20 (1910), p. 569], so scheinen diese Versuche das Bestehen einer von $t = 0$ verschiedenen schroffen *Verdampfungsgrenze* (Nr. 88h) wohl wenig wahrscheinlich zu machen (vergl. Fussn. 790). Auch der Umstand, dass bei tiefer Temperatur das Aussterben der molekularen Schwingungen im festen (eventuell amorphen) Zustand (Nr. 74c) in die Koexistenzbedingungen hineinspielt, scheint das Auftreten einer solchen Verdampfungsgrenze nicht herbeizuführen.

802) Über die Bedeutung der durch den Tripelpunkt hindurch verlängerten *virtuellen* p, T -Kurven sehe man *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 96.

803) Ausnahmen könnten durch besonders einfachen Bau bedingt sein (vergl. übrigens Helium Nr. 21b).

804) Nach *O. Lehmann*, Molekularphysik I, Leipzig 1888 (zitiert nach Beibl. 13, p. 251), unterscheidet man *Enantiotropie* und *Monotropie*. Im ersten Fall existiert ein absolut stabiler Tripelpunkt $S_1 S_2 G$, die den beiden Kristallformen entsprechenden Blätter der \mathfrak{F}_{pT} , p, T -Fläche hängen dann durch eine stabile Umwandlungslinie

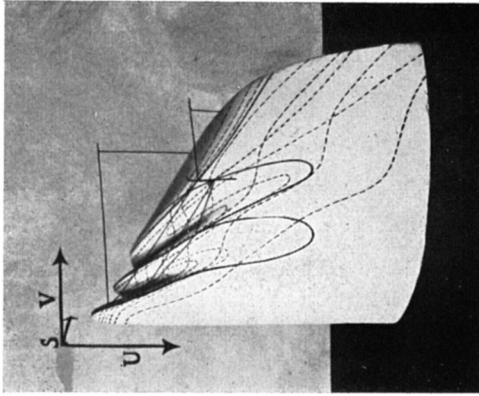


Fig. 67.

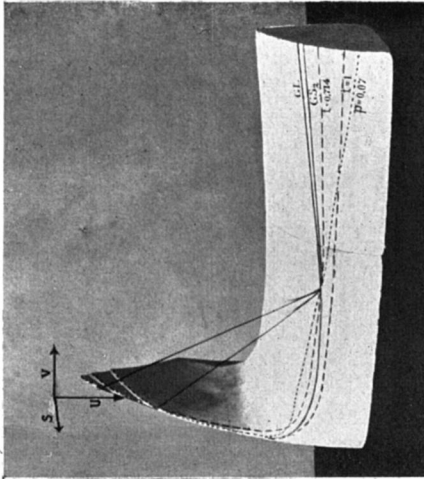


Fig. 66.

den experimentell durchforschten Teil der *Gibbs'schen* Energiefläche für den Fall von CO_2 ⁸⁰⁵), von dem zwei kristallinische Formen bekannt sind. Es existirt also ausser S_1 noch ein zweiter S_2 -Kamm. Fig. 67 Tafel V gibt die drei Kämmen in besonders nach V stark vergrössertem Maassstab, Fig. 68 dieselben in Projektion auf die S, V -Ebene (für die kontinuierliche Verbindung der S - und L -Kämme vergl. Nr. 73a, für das Enden der S_1 -, S_2 - und L -Kämme nach der Seite der abnehmenden S Fussn. 790 und Nr. 73e). Von den vier dreiphasischen Dreiecken, welche bei zwei festen Aggregatsformen des Stoffes möglich sind (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25), sind bei CO_2 zwei *absolut stabil* ⁸⁰⁵). Von diesen zeigt Fig. 66 $G L S_2$, Fig. 67 und 68 $S_1 S_2 L$ und einen Teil von $L S_2 G$. Das Dreieck $G S_1 L$, sowie $S_1 S_2 G$ ist relativ stabil nach Fussn. 108.

(siehe weiter im Text) derart zusammen, dass bei gegebenem Druck oberhalb der Umwandlungstemperatur die eine, unterhalb derselben die andre Form absolut stabil ist. Bei Monotropie existirt kein absolut stabiler Tripelpunkt $S_1 S_2 G$, dementsprechend ist auch die Umwandlungskurve $S_1 S_2$, wenn überhaupt existirend, wenigstens für ein bestimmtes Druckgebiet, nur relativ stabil. Vergl. Fig. 71 (Enantiotropie) und Fig. 70 (Monotropie, für Drucke unterhalb dessen von O_4 ist stets S_1 nur relativ stabil; besteht kein stabiler Tripelpunkt von S_1 mit S_2 , vergl. Fig. 43 von *Bakhuis Roozeboom* [a], so ist S_2 über das ganze Gebiet relativ stabil). Für ausführlichere Besprechung dieses Gegenstandes verweisen wir auf *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 109 u. f.

Ein bestimmtes Maass der relativen Stabilität von zwei verschiedenen Aggregatsformen gegen einander ist schwer zu geben. Beiderseits der Umwandlungstemperatur vergrössert sich nämlich wohl stets die treibende Kraft jeder Umwandlung, für diese könnte der Unterschied in $\mathfrak{F}_p T$ als ein Maass angesehen werden, vergl. *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1911, p. 325; bei Temperaturerniedrigung nehmen aber auch alle hemmenden Wirkungen stark zu, und deren Grösse wechselt mit den Umständen (*H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 123). Dies ist so zu sagen eine Erweiterung der Auffassung über das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit. (Siehe *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 79). Nach *Tammann* [a] p. 156 wäre die Anzahl der *Kristallisationskerne*, die bei sinkender Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur ebenfalls ein Maximum zeigt, ein umgekehrtes Maass der Stabilität. [Dieses Maximum ergibt sich wohl infolge des Umstandes, dass bei sinkender Temperatur die grössere Wahrscheinlichkeit (vergl. die Wahrscheinlichkeit von örtlichen Verdichtungen Nr. 48f), dass Moleküle, die unter für die Bildung von Kristallisationszentren geeigneten Bedingungen zusammentreffen, zur stabilen Existenz dieser Zentren Anlass geben, mehr und mehr aufgehoben wird durch die abnehmende Wahrscheinlichkeit eines derartigen Zusammentreffens infolge der geringeren Beweglichkeit].

805) *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903). Das Existiren von zwei kristallinischen Modifikationen wurde den Beobachtungen von *G. Tammann*, Ann. Phys. Chem. 68 (1899), p. 553, [a] p. 296, entnommen. Die Polymorphie des CO_2 wird jetzt von *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1911, p. 357, angezweifelt (vergl. Fussn. 807).

Die U, S, V -Fläche und auch schon das S, V -Diagramm ist besonders geeignet, den Unterschied und die Beziehungen zwischen den

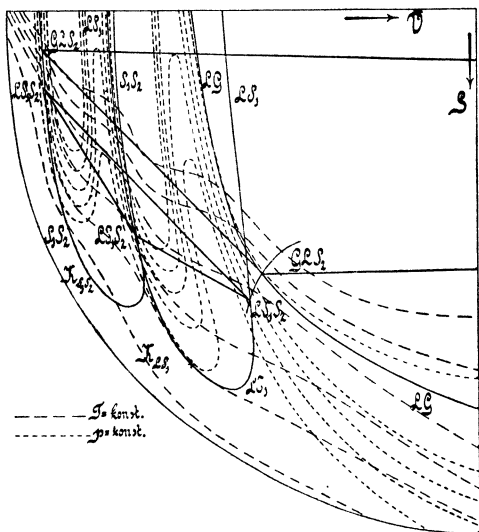


Fig. 68.

verschiedenen Modifikationen zum Ausdruck zu bringen. Die experimentellen Bedingungen nach p und T , nach welchen sich die Zustände und Gleichgewichte realisieren lassen, treten besser hervor in der p, T -Projektion der \mathcal{F}_{pT} -Fläche. Fig. 69 zeigt nach den früheren Beobachtungen Tammann's⁸⁰⁵⁾ den der abgeleiteten (Nr. 11b) U, S, V -Fläche entsprechenden Teil dieser Projektion für CO_2 . Man nennt die Konnodalen bei zwei festen Aggregatzuständen *Umwandlungslinien*;

diese begrenzen also mit der Schmelz- und der Sublimationslinie (Nr. 71a und b) die Gebiete der verschiedenen festen Zustände. Fig. 70 (schematisch) gibt auch die letztgenannten

Linien in p, T -Projektion (vergl. Fig. 42 von Bakhuis Roozeboom [a]). Dieselben schneiden sich (Nr. 14c) in den Tripelpunkten (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 25). Die Ebene der Diagramme wird in verschiedene Zustandsgebiete geteilt; die Namen derselben sind in der Figur durch Buchstaben angedeutet. Man kann die Umwandlungslinie fortsetzen, entsprechend dem Weiterrollen der Berührungsebene auf der u, s, v -Fläche an der Lage des dreiphasischen Dreiecks vorbei in metastabile Lagen hinein. Die Berührungsebene der u, s, v -Fläche rollt dann auf einem Teil eines Kammes, der sich unter der abgeleiteten

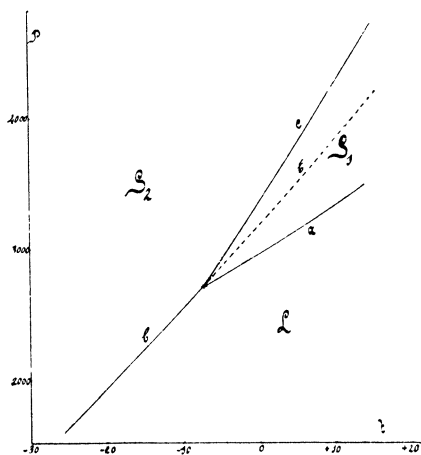


Fig. 69.

metastabile Lagen hinein. Die Berührungsebene der u, s, v -Fläche rollt dann auf einem Teil eines Kammes, der sich unter der abgeleiteten

Fläche senkt. Diese Verlängerung der Schnittlinie zweier Blätter der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche in die Teile hinein, welche dem nicht zur abgeleiteten Fläche gehörenden Teil der Primitivfläche entsprechen (vergl. Fussn. 108), ist in unseren Figuren gestrichelt (vergl. Fussn. 802). Die Zustandsgebiete setzen sich bis zu diesen Linien metastabil fort ⁸⁰⁶).

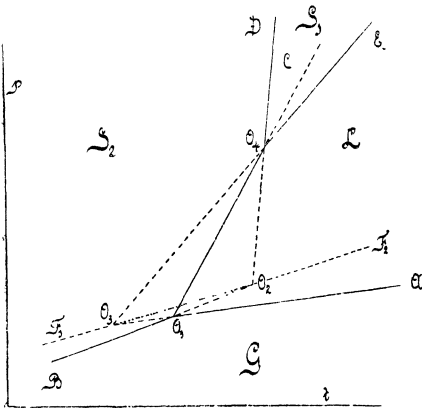


Fig. 70.

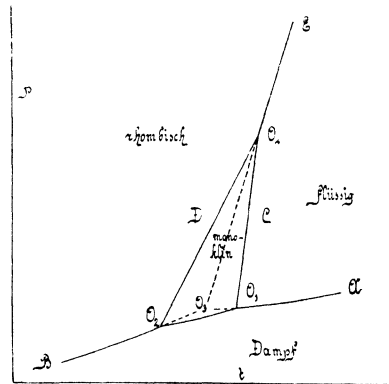


Fig. 71.

Ähnliche p, T -Diagramme, wie Fig. 69 für CO_2 gibt, kann man für andere Fälle entwerfen. Im Allgemeinen wird die Diagrammebene von Systemen von Umwandlungslinien durchschnitten, welche sich in Tripelpunkten schneiden und die Ebene der Diagramme in Zustandsgebiete teilen. Bei einigen Stoffen werden dieselben sehr kompliziert; dies weiter zu verfolgen, würde uns zu weit in das Gebiet des Studiums der individuellen Eigenschaften verschiedener Stoffe führen ⁸⁰⁷). Wir geben noch die *Bakhuus Roozeboom* [a] entlehnte Fig. 71, welche sich auf

806) Wir haben hier im ebenen p, T -Diagramm also eine Übereinanderlagerung (vergl. Fussn. 72) von stabilen und metastabilen Blättern.

807) Eine Übersicht davon gibt *Bakhuus Roozeboom* [a].

G. Tammann, Gött. Nachr. 1911, p. 325, teilt die verschiedenen Kristallformen eines Stoffes in Gruppen ein, derart, dass die \mathfrak{F}_{pT} -Fläche der verschiedenen Individuen einer Gruppe über ihr ganzes Existenzgebiet sich nicht schneiden; dieselben zeigen also keine Umwandlungskurven. Die \mathfrak{F}_{pT} -Flächen von Individuen verschiedener Gruppen können einander schneiden, und diese also Umwandlungslinien mit einander bilden. Weiter findet Tammann, vergl. auch ZS. f. Elektrochem. 16 (1910), p. 717, die Existenz verschiedener Gruppen mit dem Auftreten von Assoziation in dem Flüssigkeitszustand verknüpft und folgert daraus, dass die Elemente der Raumgitter verschiedener Individuen derselben Gruppe aus denselben, diejenigen verschiedener

Schwefel bezieht⁸⁰⁸). Auf Grund der Richtung der Umwandlungslinien in dieser Figur sagte *Bakhuis Roozeboom* den Tripelpunkt O_4 vorher, der dann von *Tammann* gefunden wurde.

b) Ausser den in *a* behandelten Umwandlungen unter Bedingungen, bei denen beide Phasen koexistieren können, sind auch Umwandlungen unter andren Bedingungen, von weniger zu mehr stabilen (Nr. 2) Zuständen zu betrachten. Die Umwandlungen bei konstanten p und T werden im p, T -Diagramm bei gleich bleibender Lage des vorstellenden Punktes durch das Übergehen von einem auf das andre der einander überlagernden Blätter (Fussn. 72, vergl. Fussn. 806) angegeben. Im Allgemeinen tritt bei einer Umwandlung eine Änderung des Volumens Δv und der Entropie Δs auf. Diese Änderungen sind Funktionen der Temperatur und des Druckes. Nach *Tammann* gibt es nun in der p, T -Projektion zwei Linien, auf welchen Δv , bzw. Δs gleich Null ist. Er nennt diese Kurven *neutrale Kurven* (zur Unterscheidung von den Nr. 89c erwähnten kann man nötigenfalls hinzufügen: für die Umwandlung *kristallinisch-amorph*, bzw. *kristallinisch-kristallinisch*) und eine Umwandlung, bei welcher eine dieser Bedingungen erfüllt ist, eine *neutrale Umwandlung*⁸⁰⁹). Die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ schneidet nach *Tammann*

Gruppen aus verschiedenen Molekülararten bestehen. Enantiotropie⁸⁰⁴) wäre demnach nur bei im Flüssigkeitszustand assoziierten Stoffen möglich. Andererseits wird bei nicht assoziierten Stoffen nur die Möglichkeit von Monotropie⁸⁰⁴) angenommen.

808) Die Figur bezieht sich nur auf die *Mitscherlich*'schen α - und β -Schwefel-Modifikationen. Wenn, wie *R. Brauns*, Neues Jahrbuch f. Min. u.s.w., Beilage-Band 13 (1899—1901), p. 39, vergl. *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 181, annimmt, acht verschiedene kristallisierte Formen existieren, so wird die vollständige Figur für Schwefel besonders kompliziert sein (vergl. auch Fussn. 789). Dazu kommt noch, dass im fluiden Zustande *dynamische Isomerie* (*chemische Metamerie* nach *K. Schaum*, Habilitationsschr. Marburg 1897) von S_λ und S_μ [*A. Smith* und *W. B. Holmes*, ZS. physik. Chem. 54 (1905), p. 257] mit bei nicht zu hohen Temperaturen geringer Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. Wir verweisen hierfür auf *H. R. Kruyt*, Diss. Utrecht 1908, ZS. physik. Chem. 64 (1908), p. 513, wohin auch für die frühere Litteratur dieses Gegenstandes verwiesen sei, 65 (1909), p. 486, 67 (1909), p. 321, *A. Wigand*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 273, 65 (1909), p. 442, 72 (1910), p. 752, 75 (1910), p. 235, Ann. d. Phys. (4) 29 (1909), p. 1—64, *L. Rotinjanz*, ZS. physik. Chem. 62 (1908), p. 609, *G. Quincke*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 625, *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 231, *A. Smits* und *H. L. de Leeuw*, *ibid.* p. 400.

809) Wenn man einen amorphen Stoff erwärmt, so kann eine *Entglasung* eintreten (*Tammann* [a] p. 49 u. f.). Dieses Kristallisieren tritt nach ihm ein bei einer Temperatur, bei der die Dichten des amorphen und des kristallisierten Stoffes einander gleich sind, und ist dann eine neutrale Umwandlung. Der Übergang des durchsichtigen, wohl mikrokristallinischen, also pseudoglasigen Sauerstoffs in den un-

(vergl. Nr. 73b) die Schmelzkurve in den Punkten der höchsten (ein solcher Punkt wurde von *Tammann* in der Schmelzkurve von Glaubersalz konstatiert, vergl. aber Fussn. 822) und eventuell der niedrigsten Temperatur. Die neutrale Kurve $\Delta s = 0$ ebenso in den Punkten des grössten und niedrigsten Druckes (*Tammann* [a] p. 26 u. f., p. 32; siehe über die Form der Schmelzlinie Nr. 73).

73. Die Ergänzung der experimentellen Fundamentalfäche durch Extrapolation. Die Frage der Kontinuität des kristallinen und des fluiden, bzw. glasigen Aggregatzustandes. a) Bis jetzt sind nur bestimmte Teile der SG-, bzw. SL-Konnodalen des Solidkammes, sowie ein kleiner Teil der beiden Abhänge desselben experimentell erforscht worden. Aus der Übereinstimmung, die im grossen und ganzen besteht zwischen Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit, spezifischer Wärme, u. s. w. des festen und des flüssigen Zustandes, folgt, dass der feste Kamm etwa dieselbe Form haben muss wie der Flüssigkeitskamm. Es liegt dann auf der Hand, anzunehmen, dass die Fortsetzung der Isothermen nach den grösseren v 's auf dem festen Kamm in derselben Weise gebildet ist wie auf dem Liquidkamm, und dass der experimentell festgelegte Isothermenteil auf dem Solidkamm mit dem Liquid-Gasteil derselben Isotherme durch einen kontinuierlichen, metastabile und eventuell [alsdann von einer Spinodale⁸¹⁰) begrenzten] labile Zwischenzustände⁸¹¹) dar-

durchsichtigen kristallinen scheint von einer Volumänderung begleitet zu sein, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *Alb. Perrier*, Leiden Comm. Nr. 122a (1911), p. 9 Fussn. 1.

810) Dass die hier angeführte Vorstellung über den Bau der Solid- und Liquid (amorph)-Kämme und deren kontinuierliche Verbindung nicht mit dem Verhältnis zwischen dem Temperaturbereich der möglichen Unterkühlung (vergl. Fussn. 804) der Flüssigkeit (amorph) und dem von *C. Barus*, Amer. J. of Sc. (3) 42 (1891), p. 125, beobachteten Druckbereich des Kristallisationsverzuges bei isothermer Zusammendrückung verträglich sein sollte, wurde von *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 77 nicht mit Recht geschlossen. Der diesem Teile der Spinodale auf der Energiefläche entsprechende Teil der Stabilitätslinie im p, T -Diagramm wird von höheren nach niedrigeren Drucken gehend sich von der Schmelzkurve abheben, könnte sogar bei tieferer Temperatur ein Druckminimum zeigen, um bei noch tieferer Temperatur nach unendlich hohen oder jedenfalls die experimentell realisierbaren überschreitenden Drucken zu verlaufen, entsprechend der Aussage *Tammann's*, Gött. Nachr. 1911, p. 240, „die Isotherme einer Flüssigkeit sei, wenn nur das spontane Kristallisationsvermögen der Flüssigkeit gering sei, bis zu beliebig hohen Drucken zu verfolgen.“

811) Es ist mit dem Kontinuitätsprinzip sogar noch sehr gut verträglich, dass bestimmte Zwischenzustände imaginäre Werte der Energie geben würden und also nicht realisiert gedacht werden können (vergl. Nr. 28).

stellenden Kurvenzug verbunden werden kann ⁸¹²). Für das Entstehen eines festen Kammes ist dann nur eine geringfügige, einer Änderung in b_w entsprechende (vergl. Nr. 74g), am deutlichsten in der s, v -Projektion hervortretende Änderung im Gebiet der kleinen v 's der *van der Waals'schen* Isothermen, die in Nr. 63 schon den Liquidkamm auftreten liessen, nötig ⁸¹³). Es bedingt diese Vorstellung eine Fortsetzung des Solidkammes nach der Seite der $+s$, bis derselbe sich bei den höheren T 's im allseitig konvexen Teil der Fläche auflöst. Es endet dann die Solid-Liquid-Falte in einen Faltenpunkt, der als kritischer Punkt Solid-Liquid aufzufassen ist ⁸¹⁴).

Wir werden so durch einfache Extrapolation der experimentellen Tatsachen auf die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen kristallisierten und flüssigen (amorphen) Zuständen geführt, welche Möglichkeit von *Ostwald* [c] p. 389, 432, *Poynting* ⁸¹⁵), *Planck* ⁸¹⁶) und gestützt auf die angeführten Gründe von *Kamerlingh Onnes* und *Happel* ⁸¹³) angenommen wurde. Diese Möglichkeit wurde von *Tammann* [a] und auch von *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 80 verneint. Nach demselben ist der kristallinische Zustand ein von dem fluiden im Grunde verschiedener. Es ist aber zu bemerken, dass es mit unseren molekularkinetischen Vorstellungen sehr gut vereinbar ist ⁸¹⁷), dass die Eigen-

812) Es ist dies das Analogon zum Ziehen der Verbindungskurve für Liquid-Gas durch *J. Thomson* (Nr. 16c), ist hiervon aber verschieden, insoweit *Thomson* vom Bestehen des kritischen Punktes Liquid-Gas ausgehen konnte, während hier aus der angenommenen Form der Isothermen zum kritischen Punkt Solid-Liquid bzw. Solid-Gas geschlossen wird.

813) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

814) Es könnte der Solidkamm sich in der Richtung von $+s$ soweit fortsetzen, dass die Solid-Liquid-Falte entweder ganz unter der derivierten Fläche Solid-Gas bleibt, oder bei den höheren Werten von T wieder darunter verschwindet. In diesem Fall würde ein stabiler kritischer Punkt Solid-Gas auftreten, und würde man bei Verflüssigungsversuchen (wie entsprechend dieser Auffassung irrthümlich von *Kamerlingh Onnes* einen Augenblick beim Helium vermutet wurde, vergl. Fussn. 213) zuerst auf den festen Zustand geführt werden. Dass dieses nie beobachtet wurde, muss besondern Bedingungen der möglichen Änderungen von a_w und b_w bei kleinen Werten von v entsprechen.

815) *J. H. Poynting*. Phil. Mag. (5) 12 (1881), p. 32.

816) *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 446. Vorl. über Thermodynamik, Leipzig 1897, p. 18, 152, [a] p. 20, 166. Vergl. weiter *P. P. von Weimarn*, Kolloid ZS. 6 (1910), p. 307, *P. Paulow*, ZS. physik. Chem. 76 (1911), p. 450.

817) *O. Lehmann*, Ann. d. Phys (4) 20 (1906), p. 77 u. f., 22 (1907), p. 469 u. f. bestreitet die Kontinuität zwischen kristallisiert und flüssig auf Grund der Existenz

schaften des kristallisierten Zustandes lediglich durch die entsprechenden Werte von v und T bedingt werden, indem bei dichterem Annäherung der Moleküle dieselben durch die dann in den Vordergrund tretenden *Boltzmann'schen* Kräfte (vergl. Nr. 47b) den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46), eventuell auch dem *Planck-Einstein'schen* Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen gemäss mehr oder weniger regelmässig gerichtet und geordnet, bezw. durch den kinetischen Druck (vergl. Nr. 43) in bestimmten Richtungen zusammengedrückt werden. Bei zunehmendem T werden dann diese von dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) beherrschten mittlere Vorzugsorientation und -Anordnung, bezw. -Zusammendrückung durch die zunehmende Bewegungsenergie verwischt, wobei es schliesslich sehr gut möglich ist, dass für die Eigenschaften der betreffenden Zustände die Unterschiede nach verschiedenen Richtungen gegen die Unterschiede nach v und T (bzw. s) allmählich ganz in den Hintergrund treten und vielleicht sogar schon verschwunden sind, bevor letztere Null werden ⁸¹⁸⁾ ⁸¹⁹⁾.

der flüssigen (fliessenden) Kristalle bzw. der [vergl. *G. Friedel* und *F. Grandjean*, Paris C. R. 151 (1910), p. 988 und *O. Lehmann*, Heidelberg Sitz.-Ber. 1911, 22, auch *H. Pick*, ZS. physik. Chem. 77 (1914), p. 577] anisotropen Flüssigkeiten. Er will den Flüssigkeitsmolekülen andere Eigenschaften zuschreiben wie den Molekülen des kristallisierten Zustandes. *F. M. Jaeger*, Amsterdam Akad. Versl., Okt. 1906, p. 345 u. f., Nov., p. 389 u. f., Febr. 1907, p. 721, adoptirt diese Annahme (p. 348), aber nimmt sie als sehr gut vereinbar mit dem Kontinuitätsprinzip an. Ob also die flüssigen Kristalle den direkten Beweis geliefert haben, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen kristallisiert und flüssig möglich sei, bleibe noch dahingestellt. Jedenfalls hat ihre Existenz gezeigt, dass anisotrope Körper in allen denkbaren Graden von Festigkeit auftreten können. Man wird sich vorstellen müssen, dass in anisotropen Flüssigkeiten das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz die Bildung von Gruppen gerichteter Moleküle bedingt von solcher Grösse und in solcher Zahl, dass die Erscheinungen der Doppelbrechung wahrzunehmen sind, dass bei isotropen Flüssigkeiten hingegen die entsprechenden Gruppen zu klein oder in zu geringer Zahl sind. Es liegt ausserhalb des Rahmens dieses Artikels, auf diesen Gegenstand tiefer einzugehen; wir verweisen daher auf *O. Lehmann*, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, *D. Vorländer*, Chem. Ber. 41 (1908), p. 2033, *H. W. Bakhuys Roozeboom* [a] p. 142 u. f., *E. Bose*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 513, 9 (1908), p. 708, 10 (1909), p. 32, 230, 12 (1911), p. 60, *R. Schenck*, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, und die oben erwähnten Arbeiten von *Lehmann* und *Jaeger*. Nach *P. P. von Weimarn*, Kolloid ZS. 3 (1908), p. 168, wäre jede Substanz in den kristallinisch-flüssigen Zustand zu bringen.

818) In dieser Weise wäre z.B. das Übergehen eines Raumgitters in das andere, wie es der kontinuierliche Übergang $S_1 S_2$ erfordert, zu erklären.

819) Vergl. auch *M. Thiesen*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 414.

b) Die Fig. 67 und 68 (Nr. 72) erläutern die Gestalt der ergänzten Energiefläche nach *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³). Es sind K_{LS_1} der kritische Punkt LS_1 , $K_{S_1 S_2}$ der kritische Punkt $S_1 S_2$, für den ganz analoge Betrachtungen wie in *a* für den kontinuierlichen Übergang $S L$ angestellt werden können.

Tammann [a] denkt sich die experimentelle Zustandsfläche fortgesetzt, bis das der Flüssigkeit und das dem Kristall entsprechende Blatt der p, v, T - bzw. der p, T, s -Fläche sich in einer Linie, deren p, T -Projektion die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ bzw. $\Delta s = 0$ (vergl. Nr. 72b) ist, schneiden⁸²⁰). Statt bei dieser Extrapolation die Schmelzkurve im p, T -Diagramm in einen kritischen Punkt enden zu lassen, schreibt er derselben eine geschlossene Form zu mit der p - bzw. T -Achse parallelen Tangenten in den Schnittpunkten mit den neutralen Kurven, oder eine, die aus dieser geschlossenen Kurve durch Fortlassung eines $T < 0$ entsprechenden Abschnittes hervorgeht. Nach *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 93, der ebenfalls

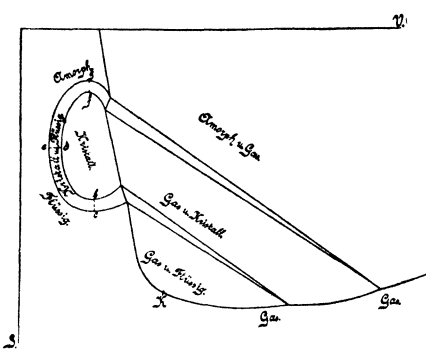


Fig. 72.

den kontinuierlichen Übergang kristallisiert-flüssig (amorph) verneint, und ebenso nach *van Laar*⁸⁶⁹) wäre nur letzterer Fall realisierbar. Fig. 72 gibt schematisch das entsprechende allgemeinste S, V -Diagramm nach *Tammann*. Es stellen bc, de, fg die den Schnittpunkten der neutralen Kurven mit der Schmelzkurve im p, T -Diagramm entsprechenden neutralen Umwand-

lungen dar. Gegen die Hypothese *Tammann's* spricht sofort, dass er die Schmelzlinie des schon im Flüssigkeitszustande mit Volumzunahme assoziierten⁸²¹) Wassers verbindet mit der Schmelzlinie von im Flüssigkeitszustande nicht assoziierten Stoffen, es sei denn, dass ein Grund aufgefunden würde, wodurch, auch wenn Assoziation nicht notwendig vorliegt, bei hohen Drucken die zur Kristallisation führende Richtung und Anordnung der Moleküle ein grösseres Volumen bedingt.

c) Aus der ringförmigen Gestalt des Solid-Kammes in dem allge-

820) *G. Tammann* [a] p. 117.

821) Für die ergänzte Energiefläche des Wassers vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel* Fussn. 813. Vergl. auch *G. Tammann*, ZS. anorg. Chem. 63 (1909), p. 285, ZS. physik. Chem. 72 (1910), p. 609, Gött. Nachr. 1911, p. 335.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 879

meisten Falle nach *Tammann*, würde weiter hervorgehen, dass es einen zweiten Tripelpunkt bei niedriger Temperatur geben könnte, wo die Schmelzung von Wärmeentbindung begleitet ist. Dieser Punkt soll bei so niedriger Temperatur liegen, dass die Flüssigkeit dort die Eigenschaften eines amorphen Stoffes hat. Ein solcher zweiter Tripelpunkt ist aber niemals beobachtet worden; gleichfalls ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens negativer Schmelzwärmen, welche aus *Tammann's* allgemeinsten Figur hervorgehen würde, sehr gering (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 92).

d) Da die *Tammann's*che Hypothese der geschlossenen Schmelzkurve oder des Endens derselben in der p -Achse ebenfalls auf Extrapolation ausserhalb des erforschten Gebietes beruht ⁸²²⁾ und die Unmöglichkeit der Existenz eines kritischen Punktes fest-flüssig oder fest-gasig keineswegs erwiesen ist (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 83), so hat die einfachere Hypothese der Möglichkeit des kontinuierlichen Übergangs (vergl. Nr. 74g) wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

e) Achtet man darauf, dass für den glasig-amorphen wie für die kristallinen Zustände die Entropie nach der *Planck's*chen Formulierung des *Nernst's*chen Wärmetheorems (Nr. 74e) bei tiefer Temperatur einem endlichen Grenzwert zustrebt, so muss man der Energiefläche nach der Seite der $-S$ bei den kleinen Werten von v eine entsprechende Grenze zuschreiben. Zieht man dabei weiter den Umstand, dass schon oberhalb $T=0$ $\gamma_v=0$ wird (Nr. 74c), in Betracht, so folgt, dass die Isothermen, für welche dieses gilt, jene Grenze berührend zusammenkommen.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für den festen Zustand. a) Die verschiedenen vorliegenden Ansätze ⁸²³⁾ zu einer Theorie des festen Aggregatzustandes beziehen sich im Allgemeinen

822) Der von *Tammann* beobachtete angebliche neutrale Punkt von Glaubersalz bezieht sich nicht auf einen Stoff mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b), da Glaubersalz beim Schmelzen sich teilweise spaltet in wasserfreies Na_2SO_4 und Wasser.

823) Für die älteren molekulartheoretischen Begründungsansätze der Elastizitätstheorie, bei denen die Moleküle als ruhende ausdehnungslose Kraftzentra angenommen wurden, vergl. Enc. IV 23, Art. *Müller* und *Timpe*; für die elastische Nachwirkung vergl. Fussn. 784. Vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 334, 354, welcher das Aufwecken einer Gegenkraft durch eine Zugkraft dadurch erklärt, dass die mit positiven und negativen Ladungen behafteten Moleküle sich derart richten, dass in der Zugrichtung ungleichnamige Ladungen

auf spezielle Eigenschaften des festen Stoffes. Dieselben werfen bis jetzt kein Licht auf die Beziehung der Formfestigkeit zu der Kohäsion im fluiden Zustand ⁸²⁴). Auch nicht auf die Frage, wie bei Molekülen, deren Potential nach bestimmten Kugelfunktionen entwickelt werden kann ⁸²⁵), das Bevorzugen eines speziellen Raumgitters für die Anordnung der Moleküle aus dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz (Nr. 46a) bei Vergleichung des wiederum nach Kugelfunktionen entwickelten gesamten Potentials für verschiedene Gitter hervorgeht.

Mehrere theoretische Betrachtungen haben sich angeknüpft an das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, dass das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme bei konstantem Volumen konstant = ungefähr 6 ist. *Boltzmann* ⁸²⁶) leitete dieses Gesetz ab, indem er die Kraft, welche das Atom nach seiner Gleichgewichtslage zurücktreibt, proportional der Entfernung aus derselben setzt, so dass die auf die innere Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge gleich der auf Erhöhung der mittleren kinetischen Energie verwendeten ist. Nur für feste Körper, die das *Dulong*- und *Petit*'sche Gesetz befolgen, soll die genannte Proportionalität gelten. *Richarz* ⁸²⁷) zeigte näher, dass das Gesetz von *Dulong*

einander zugewandt werden (vergl. Fussn. 539). Sind alle Moleküle auf diese Weise völlig gerichtet, so ist die Festigkeitsgrenze erreicht (vergl. Nr. 32). Diese Ausführung von *Reinganum* bringt eine Beziehung zwischen der Theorie des festen Zustandes und seiner wichtigen Erklärung der Kohäsionskraft durch die Anziehung molekularer Bipole, deren Bedeutung wir in Nr. 32 und 48c erörterten. Vergl. auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 7 (1904), p. 417.

A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, p. 147 u. f., leitete aus einer molekulartheoretischen Betrachtung die Beziehung

$$\alpha_v T = \text{konst. } \beta_T \rho^2$$

ab zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten, dem Kompressibilitätskoeffizienten und der Dichte.

824) Die Theorie, welche diese Beziehung auf Grund des *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetzes ableiten wird, wird wahrscheinlich auch die innere Reibung der fluiden ²⁷⁸), der glasig-amorphen und der kristallisierten ⁷⁸⁵) ⁷⁸⁷) Zustände umfassen.

825) Vergl. *W. Voigt*, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig und Berlin 1910, p. 616.

826) *L. Boltzmann*, *Wien Sitz.-Ber.* [2] 63 (1871), p. 712 = *Abh.* I, p. 288. *H. Staigmüller*, *Ann. Phys. Chem.* 65 (1898), p. 670. *C. Puschl*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 112 (1903), p. 1230, will den ganzen Wärmehalt eines festen Körpers der zwischen den Molekülen befindlichen Strahlungsenergie zuschreiben.

827) *F. Richarz*, *Ann. Phys. Chem.* 48 (1893), p. 708, 67 (1899), p. 702; *Limpricht* *Festschrift*, Greifswald 1900; *ZS. anorg. Chemie* 58 (1908), p. 356, 59 (1908), p. 146; *Marburg Sitz.-Ber.* 1905, p. 100; 1906, p. 187. Auch findet *Richarz* einen Zusammenhang zwischen der Abweichung vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* und der

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 881

und *Petit* in aller Strenge erfüllt sein soll, wenn nur die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen. Dementsprechend lassen die Abweichungen von jenem Gesetze, sowie die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, die sich besonders bei C, Si und B, wie *H. F. Weber*⁸²⁸), und für C auch *Dewar*⁸²⁸) konstatirten, aber in weiteren Temperaturintervallen auch bei den andren Elementen erheblich geltend macht⁸²⁹), sich daraus erklären, dass diese Bedingung bei weitem nicht erfüllt ist. *Richarz* nimmt dann bei seinen Ableitungen das nächste Glied in der Entwicklung des Potentials der das Atom an seine Gleichgewichtslage bindenden Kräfte in die Betrachtungen auf. Es ergibt sich die schon von *Lothar Meyer*⁸³⁰) gefundene Regel, dass die Abweichungen vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* besonders in den Vordergrund treten, wenn kleines Atomvolumen und kleines Atomgewicht zusammen treffen.

b) Bei diesen Betrachtungen ist von einer Drehung der Moleküle

Neigung zur Komplexbildung, z. B. in dem Sinn, dass Elemente, die in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommen, die grössten Abweichungen aufweisen, und zwar dass die Modifikationen mit kleinerem spezifischem Volumen auch kleinere spezifische Wärme haben, was *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64, *P. Oberhoffer*, Diss. Aachen 1907, experimentell bestätigten, oder dass dieselben, wie schon *H. F. Weber* (Fussn. 828) fand, grössere Änderung der spezifischen Wärme mit T zeigen. Einen ähnlichen Einfluss des Bearbeitungszustandes des Metalls fand *W. Schlett*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 201. Vergl. weiter noch *A. Wigand*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 344, *U. Behn*, Fussn. 838, *F. Streintz*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 847 (Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom *Dulong* und *Petit*'schen Gesetz und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, vergl. Fussn. 262 und 846), *M. Thiesen*, Verh. d. D. phys. Ges. 10 (1908), p. 410 (Ableitung einer Zustandsgleichung für Metalle mit Hilfe der von *Grüneisen*, Fussn. 856, gefundenen experimentellen Beziehung zwischen α_p und γ_v , vergl. aber ebenda p. 604), *O. Richter*, Diss. Marburg 1908. Für eine Ausführung eines Unterteils der *Richarz*'schen Ableitung siehe *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340, vergl. *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 65 Fussn. 4.

828) *H. F. Weber*. Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 251, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 367, 553. *J. Dewar*, Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 461. Die Atomwärme von C in Form von Diamant und Graphit bei tiefen Temperaturen: *J. Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, Proc. Roy. Soc. A 76 (1905), p. 325. Die Bestimmungen der spezifischen Wärme des Diamants von *H. F. Weber* und von *Dewar* sind Ausgangspunkt einer weiteren Gruppe von Folgerungen geworden (vergl. c).

829) Dass dadurch die Tragweite des *Dulong*- und *Petit*'schen Gesetzes beeinträchtigt wird, wurde besonders betont von *R. Laemmel*, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 551.

830) *Lothar Meyer*. Moderne Theorien der Chemie, Breslau 1884, p. 167.

(Atome) abgesehen. *Weiss*⁸³¹) macht bei seiner Theorie der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Stoffe die Annahme, dass die die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur bedingenden Bewegungen drehende (wenn auch vielleicht nur pendelnde) sind, die, abgesehen von den Drehmomenten, welche durch das molekulare Feld hervorgerufen werden, ebenso frei sind wie in einem Gas. Die durch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) beherrschten, bei Temperaturerhöhung wachsenden Orientierungsabweichungen der Elektronenbahnen im Molekül gegen das molekulare Feld bedingen einen messbaren Aufwand von Energie und daher einen grösseren Wert der spezifischen Wärme, die sich durch eine plötzliche Verminderung derselben beim Austreten aus dem spontan magnetischen Zustande kund gibt

c) *Einstein*⁸³²) fasst die Wärmebewegung der kristallisierten und amorphen festen Stoffe als Schwingungen von Vibratoren auf, die, wie die von *Planck* in seiner Strahlungstheorie⁸³³) eingeführten Resonatoren, die Energie nur in einer ganzen Zahl ihrer Eigenfrequenz proportionaler Elemente aufnehmen bzw. abgeben können (vergl. Nr. 57f). Er setzt dementsprechend

$$u = 3 R \Sigma \frac{\beta_P \nu}{e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1} ; \quad (118)$$

Σ bezieht sich auf die verschiedenen Arten von im Molekül anwesenden Vibratoren, deren Eigenfrequenz (Zahl der Schwingungen in 1 sk) $\nu_1, \nu_2 \dots$ ist, während β_P mit dem *Planck'schen* Wirkungselement⁸³⁴)

831) *P. Weiss*, Paris C. R. 145 (1907), p. 1417. Physik. ZS. 9 (1908), p. 358. *P. Weiss* und *P. N. Beck*. J. de phys. (4) 7 (1908), p. 249.

832) *A. Einstein*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 180, *M. Thiesen*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 947. Vergl. *P. Rohland*, Physik. ZS. 7 (1906), p. 832.

833) *M. Planck*. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 69, [b]. Die neuere Hypothese *Planck's*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 138, Berlin Sitz-Ber. Juli 1911, p. 723, dass nur die Emission, nicht die Absorption quantenhaft stattfindet, bringt in die Ergebnisse für die spezifische Wärme keine Änderung.

834) Nach *M. Planck* [b] p. 161, folgt aus der Konstanten des *Wien'schen* Verschiebungsgesetzes $\beta_P = 4,86 \cdot 10^{-11}$. Hieraus und aus dem in Fussn. 174 gegebenen Wert für k_P ergibt sich das *Planck'sche* Wirkungselement zu $h_P = 5,88 \cdot 10^{-27}$ [Erg. sk].

Die Bezeichnung Frequenz für Zahl der Schwingungen in 1 sk ist gewählt in Übereinstimmung mit dem Vorschlag des Ausschusses für Einheiten und Formelgrössen, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 552.

h_P durch $\beta_P = h_P/k_P$ (vergl. Fussn. 174) zusammenhängt. Die spezifische Wärme

$$\gamma_v = 3 R \Sigma \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} \quad (119)$$

wird dann für Vibratoren mit genügend kleiner Eigenfrequenz (bei $T = 300$ etwa Wellenlänge $> 48 \mu$, also weit im Ultrarot) mit dem *Dulong-* und *Petit'schen* Gesetz für Elemente, dem *Neumann-Kopp'schen* für Verbindungen in Übereinstimmung gefunden; für grössere Eigenfrequenzen (Wellenlänge zwischen 48μ und $4,8 \mu$ bei $T = 300$) ergibt sich eine bestimmte Temperaturabhängigkeit, die bei Annahme einer [entweder aus der Strahlung bzw. der Absorption nachweisbaren oder nicht auf dieser Weise nachweisbaren⁸³⁵⁾] Eigenfrequenz bei 11μ mit den Beobachtungen von *H. F. Weber*⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme von Diamant etwa oberhalb -50°C gut stimmt; Vibratoren mit noch grösseren Frequenzen z. B. Verschiebungselektronen in Isolatoren mit Frequenzen im Ultraviolett tragen zu der spezifischen Wärme bei diesen Werten von T nicht merklich bei⁸³⁶⁾.

Man hat versucht, für Elemente mit der Annahme einer einzigen Frequenz in Gl. (119) auszukommen⁸³⁷⁾. Für niedrigere Temperaturen

835) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 800. *O. Reinkober*, Diss. Berlin (Leipzig) 1910, fand für Diamant keine selektive Reflexion zwischen 1 und 19μ , sodass für diesen Stoff die für die spezifische Wärme anzunehmenden Vibratoren im Ganzen als nicht geladen angenommen werden müssen. Auffallend schön ist die Bestätigung der die spezifische Wärme [nach Gl. (120)] bestimmenden Eigenfrequenz bei Sylvin (vergl. *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*, Fussn. 839) durch die auf optischem Wege von *H. Rubens* und *H. Holmgel*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 26, Verh. d. D. physik. Ges. 12 (1910), p. 83, *H. Holmgel*, Diss. Berlin 1910, gemessenen.

836) Zu einer anderen Formel für γ_v gelangte *M. Reinganum*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 351.

837) *O. Sackur*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 455, führt den Begriff des *idealen festen Körpers* für einen dieser Annahme entsprechenden ein. Für denselben wäre

$$\mathfrak{F}_{vT} = 3 RT \ln \left(1 - e^{-\frac{\beta_P \nu}{T}} \right)$$

die einfachste fundamentale Zustandsgleichung. Vergl. auch *F. Jüttner*, ZS. f.

(z. B. -180°C) stimmt dann aber die *Einstein'sche* Formel nicht gut mit den Beobachtungsergebnissen von *Dewar* ⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme des Diamants, indem sie viel zu kleine γ gibt und dasselbe zeigte sich beim Hinuntergehen bis dicht an die Siedetemperatur des Wasserstoffs heran für verschiedene Metalle ⁸³⁸⁾ ⁸³⁹⁾. Diesem entspricht, dass nach *Nernst* und *Lindemann* ⁸⁴⁰⁾

$$\gamma_v = \frac{3R}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right\} \quad (120)$$

für viele Elemente eine gute Darstellung gibt ⁸⁴¹⁾ ⁸⁴²⁾.

Elektrochem. 17 (1911), p. 139. Die von *Sackur* ebenda gegebene Beweisführung für das *Nernst'sche* Wärmethorem (Nr. 83i) ist nicht zwingend.

838) Vergl. besonders die Messungen von *W. Nernst*, *F. Koref* und *F. A. Lindemann*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 247, *W. Nernst*, *ibid.* p. 262, 306, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 395, *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 5, *F. Koref*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 49. Von diesen heben wir als die interessanteste Messung die von *Nernst* hervor, welche dem *Dewar'schen* Resultat, dass die mittlere spezifische Wärme des Diamants zwischen -180° und -252°C sehr gering ist, hinzufügte, dass sie bei -230°C schon verschwindet. Vergl. weiter die Messungen der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen von *U. Behn*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 237; Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 257, *Dewar*, Fussn. 828, vergl. Fussn. 849, *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64 u. 99, *Th. W. Richards* und *F. G. Jackson*, ZS. physik. Chem. 70 (1910), p. 414, *H. Schimpff*, Diss. Göttingen (Leipzig) 1909.

839) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 679, führt dieses darauf zurück, dass in Gl. (118) nur diejenige Energie des Resonators berücksichtigt wird, welche von Schwingungen herrührt, die sehr nahe den Eigenschwingungen des Vibrators entsprechen. Der Dämpfung desselben wegen kann aber auch Energie von Schwingungen anderer Frequenz aufgenommen werden, was besonders bei niedrigen Temperaturen in Betracht kommen würde. Schwer wiegende Bedenken gegen diese *Einstein'sche* Auffassung erhoben aber *Nernst* und *Lindemann*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 817, *H. Rubens*, vergl. die Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668. Vergl. Fussn. 841.

840) *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*. Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 494. Auch für einige Verbindungen, für welche die den verschiedenen Atomen entsprechenden Eigenfrequenzen einander genügend nahe sind, wie bei KCl , NaCl , KBr , kommt man mit einer Frequenz in Gl. (120) aus. Von den Elementen erfordern Schwefel und Graphit die Annahme mehrerer Eigenfrequenzen.

841) Die Frequenz der Vibratoren, wenn ungedämpft schwingend gedacht, sollte dann nach *Einstein* (vergl. Fussn. 839) zwischen ν und $\frac{\nu}{2}$ liegen. *Nernst* und *Linde-*

Die Eigenfrequenzen, die hier in Betracht kommen, können teilweise nach *Einstein* ⁸³²⁾ optisch ermittelt werden. Nachdem *Madelung* ⁸⁴³⁾ eine Beziehung zwischen den optischen Frequenzen und den elastischen Eigenschaften aufgefunden hatte, indem er die Frequenz longitudinaler elastischer Schwingungen mit der halben Wellenlänge gleich dem Molekülabstand der in der Dispersionstheorie angenommenen Frequenz gleich fand, wies *Einstein* ⁸⁴⁴⁾ nach, dass man die die spezifische Wärme darstellende Frequenz auch angenähert aus der Betrachtung der Schwingungen des Moleküls unter der Anziehung der benachbarten ³⁷⁸⁾ mit Heranziehung des Wertes der Kompressibilität bekommen kann. *Linde-*

mann ⁸⁴⁰⁾ deuten das zweite Glied in der Klammer dahin, dass das schwingende Molekül die potentielle Energie in halb so grossen Quanten aufnimmt als die kinetische. *Rubens* ⁸³⁹⁾ denkt sich z. B. bei NaCl ausser den Schwingungen der elektrisch geladenen Atome Na und Cl noch Schwingungen des neutralen Moleküls NaCl. Bei Elementen würde man dann auch Schwingungen von Atomgruppen annehmen müssen. Nach *Kamerlingh Onnes*, Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668, wäre zu untersuchen, ob nicht der Molekularverband Schwingungen zweierlei Art von benachbarten Molekülen zulässt, etwa in derselben Weise wie beim bei elastischen Schwingungen vorherrschenden grosszahligen Molekularverband die transversalen und die longitudinalen Schwingungen. Wegen noch einer anderen Auffassung vergl. *Lindemann*, dieselben Beratungen.

842) *A. Magnus* und *F. A. Lindemann*, ZS. für Elektrochemie 16 (1910), p. 269, fassen den Wert von $\gamma_p - \gamma_v$ [vergl. *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 9 Fussn. 2, *W. Nernst*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 425] und den eventuellen Einfluss der Leitungselektronen in ein nur bei hohen Temperaturen in Betracht kommendes additives Glied $aT^{3/2}$ zusammen. Die Versuche von *O. Richter* liessen keinen Einfluss der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme eines Metalles erkennen. Bei niedrigen Temperaturen wird ein solcher Einfluss dennoch von *Thiesen* ⁸³⁹⁾ als denkbar erachtet, wodurch bei denselben γ etwa proportional T^3 werden sollte. *J. Koenigsberger*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 289, ist der Meinung, dass die freien Elektronen die Atomwärme der Metalle bei hohen Temperaturen von 6 auf 9 bringen. Vergl. weiter die Annahme von *Jeans*, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 773, welche die spezifische Wärme fast ganz den freien Elektronen bzw. der Energie zuschreibt, die nötig ist, um dieselben loszulösen. Der völlig analoge Verlauf der spezifischen Wärme für Leiter und Nichtleiter, wenigstens bei nicht hohen Temperaturen, spricht aber gegen die Annahme, dass den Leitungselektronen bei jenen Temperaturen ein beträchtlicher Teil der spezifischen Wärme zukommt.

843) *E. Madelung*. Gött. Nachr. 1909, p. 100. Vergl. auch Gött. Nachr. 1910, p. 43, Physik. ZS. 11 (1910), p. 898.

844) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 170. k_E in Gl. (121) für die Darstellung von γ_v mittels *einer* Frequenz in Gl. (119) ist $2,8 \cdot 10^7$. Für den Einfluss des Druckes auf die Eigenfrequenz vergl. *E. Grüneisen*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 737.

*mann*⁸⁴⁵) bringt die Eigenfrequenz mit der Schmelztemperatur T_s , dem Molekulargewicht und dem Molekularvolumen in Beziehung⁸⁴⁶). In

$$\nu = k_E \beta_T^{-1/2} M^{-1/2} v_M^{1/6} = k_L T_s^{1/2} M^{-1/2} v_M^{-1/3} \quad (121)$$

sind die *Einstein*'sche und die *Lindemann*'sche Beziehung vereinigt.

d) Ein ähnliches *Verschwinden von Freiheitsgraden*, wie sich in der *Einstein*'schen Theorie (c) den Eigenfrequenzen entsprechend ergibt, folgt auch aus der Annahme, dass bei tiefer Temperatur eine atomfeste (Nr. 57b) Bindung zwischen den verschiedenen Atomen auf-trete, die schliesslich bis zur Agglomeration des ganzen Körpers zu einem atomfesten Molekül bei $T = 0$ gehen könnte (vergl. Fussn. 836).

e) Bei der ersten Aufstellung seines Wärmethorems (vergl. Nr. 83i) nahm *Nernst*⁸⁴⁷) an, dass bei sehr tiefer Temperatur die Atomwärme im flüssigen (glasig-amorphen) Aggregatzustande und in den verschiedenen allotropischen kristallisierten Zuständen denselben Wert hat (für den gasförmigen Zustand vergl. Nr. 56b), und auch unabhängig von der Natur der andern Elemente, mit denen das Atom verbunden ist, was dem *Neumann-Kopp*'schen Gesetz entsprechen würde. Er setzte behufs Ableitung der chemischen Konstante (Nr. 83i) die Atomwärme bei $T = 0$ für alle Elemente gleich, und zwar 1,5 (vergl. Nr. 56b und Fussn. 661). Neuerdings bringt aber *Nernst*⁸⁴⁸) sein Wärmethorem mit der *Einstein*'schen Theorie (vergl. c) in Verbindung, nach der bei tiefen Temperaturen im Wärmegleichgewicht die Atome nur in geringer Zahl in Schwingung versetzt werden, und daher die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen asymptotisch Null zustrebt⁸⁴⁹).

845) *F. A. Lindemann*. Physik. ZS. 11 (1910), p. 609. Vergl. auch *A. Stein*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1209. Für die Darstellung von γ_ν durch Gl. (120) wird von *Nernst* und *Lindemann*⁸⁴⁰) $k_L = 2,80 \cdot 10^{12}$ gefunden.

846) Für eine Beziehung zur Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911), *W. Nernst*, Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 306, *F. A. Lindemann*, *ibid.* p. 316. Bei der Wahl der Frequenz des Quecksilbers, welche zur Vorhersagung des Verschwindens des Widerstandes desselben im Gebiet der Heliumtemperaturen führte, ging *Kamerlingh Onnes* davon aus, dass seinem Ähnlichkeitssatz entsprechend ν^{-1} proportional der in Nr. 27 eingeführten, einem jedem Stoff eigenen Zeiteinheit ist, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 7 Fussn. 2, wo derselbe auch hervorhebt, dass er sich einfach der schon vorliegenden *Lindemann*'schen Formel hätte bedienen können.

847) *W. Nernst* [b] p. 121.

848) *W. Nernst* [c] p. 700. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Vergl. weiter *W. Nernst*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 976.

849) Dabei wird dann bei Anwendung auf den flüssigen Zustand die Temperatur so tief gedacht werden müssen, dass derselbe in den glasig-amorphen Zustand über-

Dieser bei tiefen Temperaturen geringen Zahl der schwingenden Atome würde weiter entsprechen, dass bei tiefer Temperatur auch der Ausdehnungskoeffizient⁸⁵⁰) von amorphen oder kristallisierten Substanzen der Null zustrebt (vergl. *f*, vergl. auch *Thiesen* Fussn. 832). Aus Gl. (156) Enc. V 3, Art. *Bryan*, folgt dann, dass *s* bei $T = 0$ vom Druck unabhängig ist. Kombiniert mit dem *Nernst'schen* Wärmethorem in der ursprünglichen Fassung, nach der die Entropie in verschiedenen festen, bzw. glasig-amorphen Aggregatsformen bei gleichem Druck und $T = 0$ gleich sei (Nr. 83i), und dem experimentellen Ergebnis über das Verschwinden der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur führt dieses zu der von *Planck*⁸⁵¹) gegebenen erweiterten Fassung des *Nernst'schen* Wärmethorems, nach der bei $T = 0$ die Entropie unabhängig vom Druck und vom Aggregatzustand der Substanz (gasförmig ausgeschlossen) einen bestimmten endlichen Wert annimmt, der dann als geeigneter Nullpunkt für dieselbe anzusehen ist⁸⁵²).

f) Was die thermische Zustandsgleichung betrifft, so hat, ausgehend von denselben Annahmen wie *Richarz* (vergl. *a*), *Mie*⁸⁵³) eine kinetische

gegangen ist. Die Tatsache dass, wie *Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, fand, die spezifische Wärme des flüssigen H_2 gleich der des in Palladium okkludierten ist, liegt dann also ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der dem *Nernst'schen* Wärmethorem zu Grunde liegenden Annahme betreffs der spezifischen Wärme.

850) *W. Nernst*. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Physik. ZS. 12 (1911), p. 976. Aus dem obengenannten additiven Verhalten der spezifischen Wärme und der *Grüneisen'schen* Beziehung (vergl. *f*) würde folgen, dass der Ausdehnungskoeffizient bei $T = 0$ auch eine rein additive Eigenschaft ist, vergl. *Nernst* [b] p. 122.

851) *M. Planck* [a] p. 266.

852) Das *Nernst'sche* Wärmethorem, schon in der ursprünglichen Fassung, ermöglicht es, durch die Gleichung

$$\lambda_{\text{umw koex}} = T_{\text{koex}} \int_0^{T_{\text{koex}}} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p dT$$

die Temperatur T_{koex} , bei der die betrachteten festen bzw. glasig-amorphen Phasen (z.B. monokliner und rhombischer Schwefel, vergl. *W. Nernst* [c] p. 703, *M. Planck*, Fussn. 851) unter dem Druck p koexistieren können, aus Messungen der Umwandlungswärme λ_{umw} zwischen $T = 0$ und T_{koex} , oder wenn $\gamma_p'' - \gamma_p'$ statt $\left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p$ geschrieben wird, die Umwandlungswärme bei der Koexistenztemperatur aus Messungen der spezifischen Wärmen zu berechnen.

853) *G. Mie*. Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 657. Vergleiche auch *K. F. Slotte*, Öfv. Finsk. Vet. Soc. Förh. 35 (1892), p. 16, 38 (1896), p. 64, Acta Soc. scient. Fenn. 26 (1900), Nr. 5, 40 (1914) Nr. 8, Öf. Finska Vet. Soc. Förh. 53 (1910) Nr. 1,

Theorie der einatomigen Körper entwickelt, in welcher u. A. aus dem *Clausius'schen* Virialsatze und bei Annahme eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdrucks als angenäherte Zustandsgleichung für die festen einatomigen Körper die Gleichung

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + \frac{r}{3} b_{\text{MIE}} v^{-\frac{r}{3}} - a_w v^{-1} \quad (122)$$

abgeleitet wird. Dabei ist das Potential der elastischen Abstossungskraft der Atome der r^{ten} Potenz des Abstandes umgekehrt proportional gesetzt. *Mie* leitet aus Gl. (122) die Beziehung.

$$\alpha_p \beta_T^{-1} v = \frac{r+2}{2} R \quad (123)$$

ab⁸⁵⁴), findet dieselbe für viele Metalle annähernd erfüllt, wenn für die Metalle, welche der Theorie am besten folgen, $r = 5$ angenommen wird⁸⁵⁵). Auch *Grüneisen*, nachdem er früher⁸⁵⁶) experimentell für

der theoretisch verschiedene Eigenschaften der Metalle (z. B. Wärmedruck und Elastizität) ableitet, wie auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 32 (1894), p. 215 u. 524, welcher ebenfalls mögliche Änderungen der Moleküle mit der Temperatur in Betracht zu nehmen versucht.

Gl. (122) beansprucht nur Gültigkeit für solche Temperaturen, bei denen $\gamma_v = 3R$ (vergl. c). Eine Weiterentwicklung dieser Theorie für Temperaturen, bei denen dieses nicht mehr gilt, zugleich eine Verknüpfung mit den *Einstein-Nernst'schen* Vorstellungen (vergl. c) gibt *E. Grüneisen*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 13 (1911), p. 836, *Physik. ZS.* 12 (1911), p. 1023. Derselbe ersetzt dabei das Glied $\frac{r+2}{2} RT$ in Gl. (122) durch

$$\frac{r+2}{6} \int_0^T \gamma_v dT, \text{ findet } a_w \text{ für Elemente mit sehr verschiedenem Atomgewicht relativ}$$

wenig verschieden und leitet bei der weiteren Annahme, dass die relative Ausdehnung vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt für verschiedene einatomige Stoffe gleich ist, eine angenäherte Beziehung zwischen der Änderung des Schmelzpunktes durch Druck und der Kompressibilität ab.

854) Dieselbe ergibt sich schon aus der allgemeinen Form

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + f(v).$$

855) Im Gegensatz zu der *van der Waals'schen* Auffassung (Atomkerne und freie Räume um die Kerne) denkt *Th. W. Richards*, *Proc. Am. Soc. of Arts and Sc.* 37 (1901), p. 1 und 397, 38 (1902), p. 293, 39 (1904), p. 581 = *ZS. physik. Chem.* 49 (1904), p. 15, sich die Atome als aneinanderschliessende zusammendrückbare Kraft-

Metalle α_p/γ_v nahezu unabhängig von T gefunden hatte, findet⁸⁵⁷⁾ eine Gl. (123) entsprechende Beziehung zwischen $\alpha_v = v\alpha_p/\beta_T$ und γ_v angenähert erfüllt.

Die weiteren Beobachtungen und Rechnungen *Grüneisen's*⁸⁵⁸⁾ über den Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen weisen tatsächlich in der in *e* erörterten Richtung, dass nämlich dieser Koeffizient für tiefe Temperaturen sehr klein wird. Andererseits kann für Temperaturen, bei denen $\gamma_p - \gamma_v$ nicht in Betracht kommt (vergl. Fussn. 842), die experimentell bestätigte Beziehung $\alpha_p/\gamma_v =$ unabhängig von der Temperatur (vergl. oben) ganz aus dieser der *Planck's*chen Erweiterung des *Nernst's*chen Wärmetheorems entsprechenden Annahme über das Verschwinden von α_v bei $T = 0$ und aus Gl. (120) für γ_v abgeleitet werden⁸⁵⁹⁾. Weitere experimentelle Bestimmungen sind erwünscht, um zu einer genaueren Kenntnis der schon von *Nernst* [b] p. VIII vermuteten Gesetzmässigkeiten bei tiefen Temperaturen in Anschliessung an das *Nernst's*che Wärmetheorem zu kommen. Siehe weiter für Untersuchungen von Elastizität, Kohäsion, Dilatation bei tiefen Temperaturen: *Dewar*⁸⁶⁰⁾, *Travers, Senter* und *Jaquerod*⁸⁶⁵⁾, *Kamerlingh Onnes*

felder, die zwei attraktive, etwas unbestimmt definierte Eigenschaften besitzen, chemische Affinität und Gravitation (= Kohäsion), „welche in irgend einer reziproken Verwandtschaft zu einander stehen“. Zur Prüfung seiner Theorie sind wertvolle experimentelle Untersuchungen gemacht von *Richards* und *W. N. Stull, F. N. Brink, F. Bonnet Jr., J. H. Matthews*, ZS. physik. Chem. 61 (1907), p. 77, 100, 174, 183, 449.

Eine Theorie von *W. Barlow* und *W. J. Pope*, J. Chem. Soc. 89 (1906), p. 1675, 91 (1907), p. 1150, 93 (1908), p. 1528, 97 (1910), p. 2308, vergl. *W. J. Pope*, Nature 84 (1910), p. 187, trachtet durch dichte Aufeinanderpackung von Kugeln, deren jede einem Atom zugeordnet ist, und deren Radius mit der Valenz zusammenhängt, bestimmte kristallographische Eigenschaften zu erklären, und setzt ebenfalls das Atomvolumen variabel.

856) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 211, 33 (1910), p. 65.

857) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 393. Vergl. aber *M. Thiesen*, Fussn. 832, wozu *E. Grüneisen*, Fussn. 858.

858) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 33. Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 426, 491. Vergl. auch Fussn. 853. Auf die beschleunigte Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten des Platins bei tiefen Temperaturen wurde zuerst hingewiesen von *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*, Fussn. 865.

859) Vergl. *E. Grüneisen*, Fussn. 844. Beim Auftreten mehrerer Eigenfrequenzen (vergl. Fussn. 840) würde jene Beziehung nicht mehr gelten. Die bis in flüssigem Wasserstoff ausgedehnten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle durch *Ch. L. Lindemann*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1197, geben eine Bestätigung der *Grüneisen's*chen Beziehung.

860) *J. Dewar*. London Proc. Roy. Soc. 70 (1902), p. 237.

und *Heuse*⁸⁶⁵), sowie denselben und *Clay*⁸⁶⁵), *Scheel*⁸⁶¹), *Scheel* und *Heuse*⁸⁶²), *Henning*⁸⁶³), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁸⁶⁴), u.s.w.⁸⁶⁶).

g) Die Begründung einer thermischen Zustandsgleichung für alle drei Aggregatzustände⁸⁶⁷) hängt selbstverständlich auf das engste zusammen mit der Kontinuitätsfrage (vergl. Nr. **73**, **32a** und **47b**) und wird von den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. **46**), eventuell mit Heranziehung der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (vergl. *c* und *e* und Fussn. 517) beherrscht (vergl. Nr. **70a**). Siehe auch die in Fussn. 827 genannte Arbeit von *Thiesen* sowie die von *Mie*⁸⁵³) und *Sutherland*⁸⁵³). Man kann bei passender Bestimmung der Funktionen a_w , b_w , und R_w die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung auch auf die verschiedenen festen Aggregatzustände anwenden. *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³) haben den wesentlichen Unterschied dieser Zustände in Hinsicht auf die Dichte gesucht in einer weiteren unter dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz (Nr. **46a**) stehenden Volumänderung des Moleküls von ähnlicher Art wie die, welche in Nr. **43** eingeführt wurde, und deren Bedeutung für die Bildung des Solidkammes in Nr. **73a** angegeben wurde. Es kommt Ref. nicht unwahrscheinlich vor, dass eine derartige Volumänderung näher in dem Aussterben von Schwingungen begründet ist von derselben Art, wie in Nr. **43d** erwähnt wurde.

Bei der von *Traube*⁸⁶⁸) gemachten Anwendung der *van der Waals's-*

861) *K. Scheel*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 3 u. 717.

862) *K. Scheel* und *W. Heuse*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 449.

863) *F. Henning*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 631.

864) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*. Leiden Comm. Nr. 106 (1908).

865) *M. W. Travers*, *G. Senter* und *A. Jaquerod*, Phil. Trans. A 200 (1902), p. 138. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. Heuse*. Leiden Comm. Nr. 85 (1903). *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*. Leiden Comm. Nr. 95b (1906) und Suppl. Nr. 17 (1907).

866) *H. G. Dorsey*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 88, 27 (1908), p. 1, 30 (1910), p. 271. *E. Cohen* und *J. Olive Jr*, Leiden Comm. Nr. 113 (1909). Weiter noch über Wärmeleitfähigkeit *Ch. H. Lees*, Phil. Trans. A 208 (1908), p. 381, *A. Eucken*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 185, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1005, über innere Reibung der Metalle *C. E. Guye* und *V. Freederickz*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 26 (1908), p. 679, 29 (1910), p. 49, 261, *C. E. Guye* und *H. Schapper*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 30 (1910), p. 133.

867) Schon *C. M. Guldberg*⁸²²) bemerkte, dass die wahre Zustandsgleichung, die nicht unwahrscheinlich aus einer unendlichen Reihe bestehe, die drei Aggregatzustände umfassen soll.

868) *I. Traube*, ZS. anorg. Chem. 34 (1903), p. 413, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 3 (1907), p. 168, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 231, vergl.

schen Hauptzustandsgleichung auf den festen Zustand wird (vergl. Nr. 86h) dieselbe mit besonderen, dem festen Zustand eigenen Konstanten a_w , b_w und R_w zur Berechnung dieser Grössen aus einem Volumen und dem dazu gehörenden Ausdehnungskoeffizienten unter 1 Atm einfach

$$\frac{a_w}{v^2} = \frac{R_w T}{v - b_w} \quad (124)$$

geschrieben. Die Verdampfungswärme wird dann für einige Metalle mit $\frac{a_w}{v} + R_w T$ stimmend gefunden. In roher Annäherung stimmt mit jenem Ansatz auch die von *Traube* gefundene angenäherte Beziehung (vergl. Nr. 86h), dass für verschiedene Metalle bei derselben Temperatur

$$\frac{a_w}{v^2} \cdot \sqrt{v\beta_T} = \text{konst.} \quad (125)$$

Bei der geringen Änderung von v der wahrscheinlich grossen von $v - b_w$ gegenüber scheint es nicht möglich aus den Versuchen auf die Richtigkeit der Darstellung des Kohäsionsdrucks bei konstanten a_w , b_w , R_w zu schliessen.

*Van Laar*⁸⁶⁹⁾ hat eine Theorie des Festwerdens auf Grund der Annahme von Assoziation gegeben. Diese Theorie beruht ebenso wie die obengenannte graphische Darstellung von *Kamerlingh Onnes* und *Happel* darauf, dass eine Änderung von b_w angenommen wird. Der Betrag dieser Änderung unter verschiedenen Umständen wird auf Grund der Vorstellung, dass dieselbe durch die Assoziation ausgelöst wird, berechnet und eingehend diskutiert.

h) Während seit der theoretischen Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände von *van der Waals* (vergl. Nr. 26) schon viele Untersuchungen vorliegen, welche sich auf dieses Gesetz, insoweit es fluide Phasen anbelangt, beziehen (Abschn. IIb, c), sind nur noch wenige Versuche gemacht, auch den festen Zustand in dem Gesetz zu umfassen. Eine erste Andeutung finden wir in der zuerst von *de*

auch Fussn. 498. *Traube's* Begründung der Aussage, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens¹⁷³⁾ $\frac{1}{273}$ ist, unterliegt nach *C. Benedicks*, ZS. anorg. Chem. 47 (1905), p. 455, sehr ernsten Bedenken. Tatsächlich wird dieselbe erst einigermaßen gestützt durch die anderen im Text genannten Anwendungen von *Traube*.

869) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1909—Mai 1911, p. 828, 956, 27, 97, 405, 675, 3, [e].

*Heen*⁸⁷⁰), später von *Lémeray*⁸⁷¹) aufgefundenen Beziehung, dass das Produkt der Schmelztemperatur und des Ausdehnungskoeffizienten (bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe, wie *de Heen* fand innerhalb verschiedener Gruppen, dasselbe ist oder in der von *Carnelley*⁸⁷²) ausgesprochenen allgemeinen Regel, dass, je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes, desto grösser sein Ausdehnungskoeffizient ist. Nach *Wiebe*⁸⁷³) ist das mit der Schmelztemperatur multiplizierte Produkt der Molekularwärme und des Ausdehnungskoeffizienten (beide bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe dasselbe. Daraus geht mit Hilfe des für die betrachteten Stoffe bei der genannten Temperatur gültigen Gesetzes von *Dulong* und *Petit* der *de Heen*'sche Satz hervor. *Walden*⁸⁷⁴) findet die molekulare Schmelzwärme, dividirt durch die Schmelztemperatur, konstant (vergl. Nr. 87*b*). Man kann dies Alles dadurch ausdrücken, dass die Schmelzpunkte, somit auch gleiche Fraktionen derselben, übereinstimmende Temperaturen des festen Zustandes sind⁸⁷⁵).

Die Betrachtung der durch die *Einstein-Nernst*'sche Theorie der spezifischen Wärme in den Vordergrund des Interesses gerückten molekularen Eigenfrequenzen ergibt, dass in Gebieten, in denen Abweichungen vom *Dulong-Petit*'schen Gesetz merklich werden, die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes an die Bedingung gebunden ist, dass in der Bestimmung dieser Zustände nur *eine* Zeitgrösse eingeht, und diese also auch jene Frequenzen bestimmt. Die Schätzung der Eigenfrequenz des Quecksilbers, die für das elektrische Leitvermögen in Betracht kommt, durch *Kamerlingh Onnes*⁸⁴⁶), sowie die von ihm⁸⁷⁶) gegebene Ableitung der *Lindemann*'schen Formel Gl. (121) beruhen auf der Annahme, dass dieses der Fall ist.

Wenn zwei Stoffe auch im festen Zustande dem Gesetze der korrespondierenden Zustände unterliegen⁸⁷⁷), so werden bei korrespondirender

870) *P. de Heen*. Bruxelles Bull. de l'Acad. des Sc. (2) 41 (1876), p. 1019.

871) *Lémeray*, Paris C. R. 131 (1900), p. 1291.

872) *Th. Carnelley*. Ber. d. D. chem. Ges. 11 (1878), p. 2289; 12 (1879), p. 439. Auch *J. v. Panayef*, Ann. d. Phys. (4) 18 (1905), p. 210.

873) Siehe *H. F. Wiebe*, Verh. d. D. physik. Ges. 8 (1906), p. 91.

874) *P. Walden*. ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 713.

875) Auch von *V. Kourbatow*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 337, und *W. Broniewski*, J. chim. phys. 4 (1906), p. 285, 5 (1907), p. 57 u. 609, ausgesprochen.

876) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 8. Vergl. auch *A. Einstein*, Fussn. 839.

877) Eine Anwendung, bei welcher übereinstimmende Zustände für den festen Zustand auch als solche für den Fluidzustand angesehen werden, ist die Voraus-

spezifischer Wärme auch ihre reduzierten vervollständigten *Gibbs'schen* Energieflächen (vergl. Nr. 63 und 72a) einander gleich sein⁸⁷⁸). Abweichungen dieser Flächen untereinander geben ebenso zusammen mit Unterschieden in den reduzierten Isothermen. Wenn man ohne Zweifel auch höhere Virialkoeffizienten als in Nr. 36 herbeiziehen muss, so wird man die verschiedenen Stoffe in allen drei Aggregatzuständen wahrscheinlich doch wohl durch dasselbe Isothermpolynom vorstellen können. Abweichungen des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände werden sich vielleicht dann auch zeigen in Unterschieden zwischen den reduzierten Virialkoeffizienten von niedriger Ordnung, und die Abweichungen der Stoffe im fluiden Zustand werden dann schon empirisch in Verbindung gebracht werden können mit den Eigentümlichkeiten des festen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 878). In der Theorie werden diese Abweichungen sich vielleicht auch als dadurch beherrscht herausstellen, dass an Stelle der für die Bestimmung der übereinstimmenden Zustände im fluiden Zustand maassgebenden Zeitgrösse Z die für den festen Zustand charakteristische Zeitgrösse Z' (vergl. oben und Fussn. 846) hervortritt.

75. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für Gemische. α) Zur Ableitung der Koexistenzbedingungen binärer Gemische⁸⁷⁹) bei Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten können, ist wieder die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche am meisten geeignet⁸⁸⁰). Am leichtesten übersehbar ist der Fall, dass nur eine feste Phase auftritt; dabei trifft es sehr häufig zu, dass die mit andren koexistirende feste Phase insoweit nachweisbar aus nur einer Komponente besteht. Die \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T hat dann an den Solidteil der \mathfrak{F}_{vT} -Isotherme dieser Komponente anschliessend eine Solidspitze, die, besonders in der x -Richtung äusserst schnell abfallend, dennoch Nr. 73 entsprechend als mit dem Liquidkamm kontinuierlich verbunden aufzufassen sein wird⁸⁸¹). Es tritt dabei die Möglichkeit einer vier-

berechnung des kritischen Punktes Gas-Liquid aus Eigenschaften des festen Zustandes Fussn. 322.

878) Siehe *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

879) Wir werden uns auf diese beschränken. Wie für mehrkomponentige Stoffe zu verallgemeinern ist, ist durch Vergleichung mit Nr. 69 einleuchtend.

880) *J. D. van der Waals* [e] Okt., Nov. 1903, vergl. weiter die v, x -Diagramme: *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 359 u. f., *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1903, Juni 1904, *J. P. Kuenen* [b] p. 184.

881) Eine wenn auch äusserst geringe Löslichkeit auch in der festen Phase wird wohl immer angenommen werden müssen. Dennoch wird in vielen Fällen

punktigen Berührungsebene auf, entweder bei beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande (Nr. 68a) die Koexistenz von einer Gas-, zwei Flüssigkeits- und einer festen Phase darstellend, oder wenn zwei den beiden Komponenten entsprechende Solidspitzen auftreten, von einer Gas-, einer Flüssigkeits- und zwei festen Phasen.

Bakhuis Roozeboom, [b] Tafel I und II, hat die Koexistenzbedingungen binärer Gemische, auch für Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten, in einem p, T, x -Modell zur Darstellung gebracht⁸⁸²); dabei wurde angenommen, dass in den \mathfrak{F}_{vTx} -Flächen nur die zwei den Komponenten entsprechenden Solidspitzen auftreten, dass die Komponenten im flüssigen Zustande unbeschränkt mischbar sind, und dass bei den Faltenpunkttemperaturen Liquid-Gas feste Phasen nicht auftreten. Der vierfachen Berührungsebene entspricht in dieser Figur der *Quadrupelpunkt*. Das Zusammentreten von festen Phasen mit den kritischen Erscheinungen Liquid-Gas behandelte zuerst *Smits*⁸⁸³).

Es können die Verhältnisse sehr verwickelt werden, besonders wenn auch die verschiedenen allotropischen Zustände sowie das Auftreten von festen Lösungen, Mischkristallen oder Verbindungen zwischen den Komponenten (z. B. Kristallwasser u. s. w.) in Betracht gezogen werden. Auf diese Verhältnisse, an denen sich die neuere Metallographie anknüpft, weiter einzugehen verbietet der für diesen Art. vorgesehene Raum.

b) *Van Laar*⁸⁸⁴) leitete aus \mathfrak{F}_{pTx} unter Zugrundelegung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung, Gl. (14), für binäre Gemische, die Gleichung der *Schmelzkurve* im T, x -Diagramm (für $p = \text{konst.}$) ab für den Fall, dass nur die eine Komponente als feste Phase auftritt.

davon abgesehen werden können und der Solidkamm der \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T als eine isolirte Spitze (Fussn. 105) behandelt werden können.

882) Es sind diese Figuren zum Klassifiziren und Übersehen der Experimentalergebnisse, besonders bei sich ändernder Temperatur, sehr geeignet (vergl. Nr. 67b). Zur Ableitung der besondern Verhältnisse wird man aber immer zu den Fundamentalfächen zurückgreifen müssen (vergl. *van der Waals* Fussn. 880, vergl. auch Fussn. 731).

883) *A. Smits*. Amsterdam Akad. Versl. Sept., Dez. 1903, Juni 1904, Sept. 1909. *H. W. Bakhuis Roozeboom* und *E. H. Büchner*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1905. *F. E. C. Scheffer*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1910.

884) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1902, Jan. 1903, Jan. 1904, vergl. auch *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 274.

VI. Kontrolirung der thermischen Zustandsgleichung und des Gesetzes korrespondirender Zustände für das Fluidgebiet bei speziellen Zuständen und Prozessen.

A. Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte.

76. Die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte. a) Nachdem wir im Vorigen ein allgemeines Bild der Untersuchung über die Zustandsgleichung entwickelt haben, erübrigt es noch, dasjenige zusammenzustellen, was verschiedene Gruppen von Forschungen über die Gesetze verschiedener vereinzelter Zustände und Zustandsgebiete festgestellt haben. Die Kenntnis dieser Gesetze war bei denselben das eine Mal eigenes Ziel, ein anderes Mal wurde sie für die Beurteilung der Tragweite des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verwendet. Meistens überschreitet die Genauigkeit, mit welcher in dieser Weise gewisse Stellen oder Linien auf der Zustandsfläche ermittelt sind oder ermittelt werden könnten, die, welche im Allgemeinen bei den Untersuchungen über diese Fläche erreicht wird, in einzelnen Fällen übertrifft sie dieselbe sogar bedeutend. Daher kommen die Resultate, insoweit dieselben nicht in der mittleren empirischen Zustandsgleichung verwertet sind, hauptsächlich für die Bestimmung der speziellen empirischen Zustandsgleichungen [also der speziellen Werte von A , B , C , D , E , F in Gl. (31), und zwar besonders von A und B] sowie deren Unterschiede für verschiedene Stoffe⁸⁸⁵⁾ in Betracht. Wenn auch von den Ergebnissen, welche wir im Auge haben, für die Kontrolirung molekulartheoretisch abgeleiteter Zustandsgleichungen Gebrauch gemacht werden kann, so ist man mit dem Anschluss der Theorie an die Beobachtung noch so wenig vorgeschritten, dass zunächst für diese Prüfung die mittlere empirische Zustandsgleichung im Allgemeinen genügen könnte. Wir werden die verschiedenen im Folgenden zu behandelnden Untersuchungen über vereinzelte oder zusammenhangende Zustände denn auch von dem oben angegebenen Gesichtspunkte aus betrachten und, wo die betreffenden Gesetze es erlauben, dieselben möglichst explizite in M , T [diese Grösse hängt durch Gl. (32) unter der da erwähnten Voraussetzung mit A zusammen], B und C ausdrücken.

885) Diese könnten weiter zur Kontrolirung der Behandlung eines nach Nr. 38g gefassten Korrekionsproblems Anwendung finden.

In erster Reihe sind nun hervorzuheben die Untersuchungen über die Gase und Dämpfe einkomponentiger Stoffe (vergl. Fussn. 711 für Gemische) in der Nähe der Normaldichte. Diese sind teilweise grundlegend für die Bestimmung der Temperaturskala, auf die sich wie die ganze Thermodynamik so auch die Zustandsgleichung bezieht. Andererseits sind sie bisweilen unumgänglich, um das Molekulargewicht (ebenfalls eine der Grundlagen für die Rechnungen über die Zustandsgleichung) festzustellen. Sie haben weiter, besonders wenn wir die Nähe der Normaldichte nicht zu enge begrenzen (*b*), eine besondere Bedeutung für die Vergleichung von Rechnung und Erfahrung für Zustände, in welchen der Zusammenstoss zweier Moleküle durch die Anwesenheit der andren nur wenig beeinflusst wird (nahezu planetarische Wechselwirkung, siehe Nr. 44*b*), was um so wichtiger ist, als dieser Fall der Rechnung leicht zugänglich scheint (vergl. Nr. 5*a* und 52).

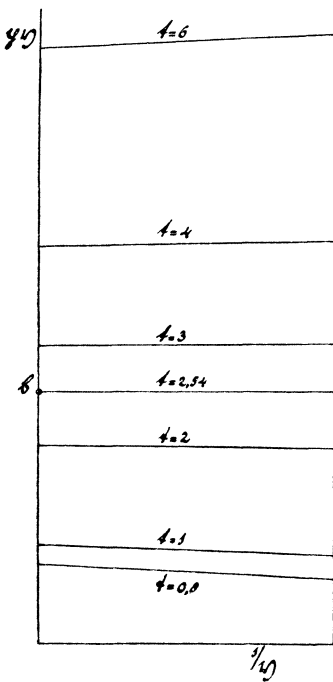


Fig. 73.

b) Unter Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte verstehen wir diejenigen, welche sich einerseits von Untersuchungen im *Avogadro*'schen Zustande (Nr. 39*a*), andererseits von solchen in Zuständen, bei denen das Glied mit *C* in Gl. (56) eine bedeutende Rolle erlangt, abheben. Dieselben sind daher besonders geeignet, auf die Eigenschaften des *Avogadro*'schen Zustandes durch Extrapolation zu schliessen oder über den Virialkoeffizienten *B*, eventuell nach Nr. 44*a* wegen *C* korrigirt, Aufklärung zu bringen. Fig. 73 zeigt die den verschiedenen Werten von *B* entsprechende Abweichung vom *Boyle*'schen Gesetz im $p v, \frac{1}{v}$ -Diagramm nach Gl. (37)⁸⁸⁶. Bei $t = 2,54$ (dem Punkt *b*, Fig. 73,

886) Die Figur wurde deuthlichkeitshalben bis $\frac{1}{v} = 0,1$ fortgesetzt, d. h. beträchtlich über das Gebiet, in welchem das Glied mit *C* vernachlässigt werden kann, hinaus.

welchen wir den *Boyle-Punkt* nennen werden) wechselt das Zeichen jener Abweichung (vergl. Fussn. 552). *D. Berthelot*⁸⁸⁷⁾ gibt nach *Leduc* [a] die reduzierte *Boyle-Temperatur* zu 2,9 (vergl. Fussn. 902), nach *Chappuis*⁸⁸⁸⁾ für N_2 2,4, *Leduc* neuerdings⁸⁸⁹⁾ 2,56. Dagegen findet man für Wasserstoff⁸⁹⁰⁾ den *Boyle-Punkt* bei $t = 3,3$, für Helium wahrscheinlich bei t etwa 3,8. Die reduzierte Temperatur des *Boyle-Punktes* scheint also desto höher zu sein, je niedriger T_k ist (vergl. Nr. 34c)⁸⁹¹⁾.

c) Während Gl. (6) bei konstanten a_w, b_w, R_w erfordert, dass B eine lineare Funktion der reziproken Temperatur ist, ist dies nach Nr. 44 in Wirklichkeit nicht der Fall. Wir werden daher die Rechnungen über die quantitativen Resultate für Zustände in der Nähe der Normaldichte auf die empirische Zustandsgleichung beziehen und in dieselben b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 von Gl. (35) einführen. Als solche Rechnungen behandeln wir zunächst die Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen und Dämpfen aus der Gasdichte und der Kompressibilität (Nr. 77—80) und die Reduktion der Skala des Gasthermometers (vergl. Einh. c) auf die *Kelvinskala* (Nr. 81 und 82). Für den *Joule-Kelvin-Effekt* in der Nähe der Normaldichte vergl. Nr. 90c.

d) Wenngleich in den Formeln der in c genannten Nummern B nur in Korrektionsgliedern auftritt, so ist derselbe doch, wie in Nr. 44b hervorgehoben wurde, experimentell recht genau zu bestimmen. Mit Hilfe der mittleren Werte von B und C in Nr. 36 ist sogleich zu ersehen, in welchem Gebiet der Dichte bei einem bestimmten Stoff bei bestimmter Temperatur die betreffende Erscheinung verfolgt werden muss, um die beste Bestimmung von B zu bekommen und zu entscheiden, welches die zu erreichende Genauigkeit ist.

887) *D. Berthelot* [a] p. 433, [b] p. 44. *De Heen* und *Dwvshauwers-Dery*, Bull. Ac. R. de Belg. (3) 28 (1894), p. 46, fanden, aber durch starke Extrapolation, aus den CO_2 -Isothermen von *Amagat* 2,98.

888) *P. Chappuis*. Trav. et. Mém. Bur. Internat. 13 (1907).

889) *A. Leduc*, Ann. chim. phys. (8) 19 (1910), p. 444.

890) Für Wasserstoff vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a (1907). Für Helium vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102c (1908). Für die Angaben im Text ist für H_2 $T_k = 32$, für He $T_k = 5,25$ angenommen.

891) Nach *van der Waals*, [e] April 1901, p. 705, wäre aus der reduzierten *Boyle-Temperatur* ein Schluss über die Änderung von b_w mit der Temperatur zu ziehen. Die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gibt den *Boyle-Punkt* bei $t = 3\frac{1}{2}$.

a) Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen.

77. **Korrektion der Normaldichte auf die theoretische Normaldichte.** a) Schon aus den *van der Waals'schen* Grundanschauungen⁸⁹²⁾ folgt unmittelbar, dass das *Avogadro'sche* Gesetz bei den Gasen und Dämpfen in nahezu normaler Dichte erst zur Geltung kommt, nachdem an demselben eine der Zustandsgleichung zu entnehmende Korrektion angebracht ist⁸⁹³⁾. Diese Korrektion wurde zuerst experimentell berücksichtigt von *Leduc*⁸⁹⁴⁾, sodann teilweise mit Hilfe der in Nr. 18 gegebenen *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung, Gl. (6), mit konstanten a_w , b_w , R_w von *D. Berthelot*⁸⁹⁵⁾ berechnet und angewandt und von *van der Waals*⁸⁹⁶⁾ allgemein aus Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w , R_w entwickelt und für $p = \frac{1}{76}$ näher diskutirt.

Kennt man das Molekulargewicht und bei gegebener Gasdichte also auch diese Korrektion, so wird dieselbe Rückschlüsse auf den Wert von B in dem betreffenden speziellen Zustand erlauben. Andererseits schaffen aber die nachfolgenden Entwicklungen die Möglichkeit, das Molekulargewicht mit Hilfe der Zustandsgleichung selbst abzuleiten. Unsere Darstellung entspricht unmittelbar dieser Seite der Frage.

b) Die empirische Zustandsgleichung vereinfacht sich für die hier in Betracht kommenden Dichten (vergl. Nr. 76b) jedenfalls zu der Gl. (56). Die *Normaldichte* $\rho_{\Gamma \text{ norm}} = v_{\Gamma 0^\circ \text{ C } p=1}^{-1}$ ist dann mit der zu M proportionalen Grösse $M \Theta_M^{-1}$ (vergl. Einh. b und besonders Fussn. 23), welche man *theoretische Normaldichte* $\rho_{\Gamma \text{ th norm}}$ nennen kann, verbunden durch [vergl. Gl. (56) auf v_N (Einh. b) bezogen, vergl. Fussn. 359]:

$$\rho_{\Gamma \text{ th norm}} = \rho_{\Gamma \text{ norm}} N_\Theta = \rho_{\Gamma \text{ norm}} (1 + B_{N0^\circ \text{ C}} + C_{N0^\circ \text{ C}}). \quad (126)$$

78. **Ausdruck für die theoretische Normaldichte auf Grund von Dichtigkeits- und Kompressibilitätsbestimmungen.** a) Um die Beziehung von ρ in der Nähe der Normaldichte zu der theoretischen Normaldichte anzugeben, kann man Gl. (56) nach p entwickeln⁸⁹⁷⁾. Mit

892) Wie von *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 7 zuerst ausgesprochen wurde.

893) Vergl. *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1892), p. 448.

894) *A. Leduc*. Paris C. R. 125 (1897), p. 299; [a] p. 55.

895) *D. Berthelot*, Paris C. R. 126 (1898), p. 954, 1030, 1415, 1501; *J. de phys.* (3) 8 (1898), p. 263. Vergl. Paris C. R. 144 (1907), p. 77.

896) *J. D. van der Waals* [e] Nov. 1898, [a] p. 85.

897) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904).

$$B^{(p)} = BA^{-1}, C^{(p)} = (C - B^2) A^{-2} \quad (127)$$

$$\text{ist }^{504)} p v = A \{1 + B^{(p)} p + C^{(p)} p^2\}, \quad (128)$$

sodass die von *Regnault* eingeführte und von *Leduc* [a] und *D. Berthelot*⁸⁹⁵⁾ benutzte, aus *einer* Kompressibilitätsbestimmung sich experimentell ergebende Grösse

$$\mathcal{E} = p_2 v_2 / p_1 v_1 - 1 = \mathcal{B}_{p_1}^{p_2} (p_2 - p_1) \quad (129)$$

und die also ebenfalls aus *einer* Kompressibilitätsbestimmung sich ergebende Grösse

$$\mathcal{B}_{p_1}^{p_2} = B^{(p)} + C^{(p)} (p_1 + p_2) - B^{(p)2} p_1 \quad (130)$$

$$\text{ist. Es wird } p v_M = p \rho_{\Gamma}^{-1} M = A_{\Theta} \Theta_M (1 + \Delta), \quad \text{wo} \quad (131)$$

$$\Delta = B^{(p)} p + C^{(p)} p^2 = p \mathcal{B}_{p_1}^{p_2} + p \left\{ \left(\mathcal{B}_{p_1}^{p_2} \right)^2 p_1 + C^{(p)} \{p - (p_1 + p_2)\} \right\}. \quad (132)$$

Es sind also drei Bestimmungen, z. B. eine Dichte⁸⁹⁸⁾ ρ_{Γ} und zwei Kompressibilitäten \mathcal{E} notwendig um M zu finden oder umgekehrt B zu kontrollieren mit M und ρ_{Γ} , wenn α_A (vergl. Nr. 82b) und Θ_M anderweitig bekannt sind. Θ_M erhält man aus drei entsprechenden Operationen mit einem Gas (O_2), dessen M man den Atomgewichten zu Grunde legt (vergl. Einh. b).

b) Kann man in der empirischen Zustandsgleichung (z. B. auf Grund des Korrespondenzgesetzes) C bei ρ_{norm} vernachlässigen⁸⁹⁹⁾, so vereinfacht sich Gl. (56) zu Gl. (57), und dementsprechend Gl. (132), sodass eine ρ_{Γ} - und eine \mathcal{E} -Bestimmung genügt. Bei einer geforderten Genauigkeit von 10^{-4} in M , welcher in B bei gewöhnlicher Temperatur z. B. eine Genauigkeit von 14 ‰ bei H_2 , von 1,4 ‰ bei CO_2 (bei $100^\circ C$ eine von 0,2 ‰ bei Isopentan) entspricht, muss dazu bei $0^\circ C$ t etwa 1,8 oder höher sein⁹⁰⁰⁾.

898) Eine Übersicht über die neueren Gasdichtebestimmungen: *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 5 (1907), p. 203, der mit seinen Schülern viele Anwendungen derselben auf die genaue Bestimmung des Atomgewichts gemacht hat (vergl. Fussn. 909).

899) Durch Vergleichung von $C^{(p)}$ mit C findet man, wie *D. Berthelot*, Paris C. R. 144 (1907), p. 269, 145 (1907), p. 317, besonders betont, Gl. (57) bis zu grösseren Dichten gültig als die entsprechende Entwicklung nach p . Vergl. Fussn. 504.

900) Es ist die Tatsache, dass *Guye*, Paris C. R. 144 (1907), p. 976, Θ_M mit T_k regelmässig veränderlich findet, nicht auf Vernachlässigung von $C^{(p)}$ zurückzuführen. Bevor ein Grund angeführt wird, Θ_M mit T_k zu verknüpfen, ist es nicht zulässig, Θ_M einer Extrapolation nach $T_k = 0$ zu entnehmen. Vergl. weiter *Guye*, Paris C. R. 144 (1907), p. 1360, 145 (1907), p. 1164, 1330.

79. Anwendung des Korrespondenzgesetzes. *a*) Muss das Molekulargewicht eines Stoffes aus seinen Zustandsgrößen abgeleitet werden (Nr. 77), so kann man unmittelbar, aber nur mit der dem Korrespondenzgesetze entsprechenden Annäherung, $M : M'$ zweier Stoffe finden durch das Verhältnis $\rho_T : \rho'_T$ in korrespondierenden Zuständen (Nr. 26), und so, wenn man sich mit dieser Genauigkeit zufrieden gibt, die Kompressibilitätsbestimmungen umgehen⁹⁰¹⁾.

b) Mit derselben Genauigkeit kann man zu demselben Zweck auch B und C einem gemeinschaftlichen mittleren \mathfrak{B} und \mathfrak{C} als Funktion von t für alle normalen Stoffe (Nr. 36) entnehmen. Die Bestimmungen von \mathcal{A} von *Leduc*⁹⁰²⁾ kommen darauf hinaus. Eine einfache Formel für \mathfrak{B} gab *D. Berthelot*⁹⁰³⁾. Beide decken sich nahezu (vergl. Nr. 76*b*) mit unserem \mathfrak{B} (und \mathfrak{C}). Dasselbe gilt für die von *Leduc*⁸⁸⁹⁾ neuerdings gegebenen Formeln in Bezug auf $\mathfrak{B}^{(p)}$ und $\mathfrak{C}^{(p)}$.

c) Der Gl. (6) zufolge wäre⁹⁰⁴⁾

$$M \rho_{\Gamma \text{norm}}^{-1} (1 + a_{wN}) (1 - b_{wN}) = \Theta_M. \quad (133)$$

Formal kann man diese Beziehung beibehalten, wenn man wie in Nr. 38*c* a_w und b_w als Funktionen von t und v (oder p) auffasst^{905) 906)}.

901) *A. Leduc*, Fussn. 894, und *Ph. A. Guye*, Paris C. R. 140 (1905), p. 1386.

902) Die von *A. Leduc* und *P. Sacerdote*, Paris C. R. 125 (1897), p. 297, *Leduc* [a] p. 60, im Anschluss an die Entwicklung $\mathcal{E} = a_L (p_2 - p_1) + b_L (p_2 - p_1)^2$ (die Versuche von *Leduc* und *Sacerdote* geben den Wert von b_L nur sehr unsicher) eingeführte Grösse $\mathcal{A}_p = \left[\frac{1}{pv} \left(\frac{\partial pv}{\partial p} \right)_T \right]_p$ findet sich bei *H. Kamerlingh Onnes*

und *C. Zakrzewski*, Fussn. 897, ausgedrückt in den Virialkoeffizienten A, B, C (siehe aber Fussn. 360), welche nach Gl. (36) und (35) Funktionen von t sind. Nach *Leduc* ist \mathcal{A}_p eine ziemlich komplizierte Funktion von t , welche abgeleitet wurde aus Kompressibilitätsbestimmungen bei einer grossen Zahl von Gasen. Diese Funktion ist hiermit auf die mittlere reduzierte Zustandsgleichung Gl. (34) wohl genügend zurückgeführt.

903) *D. Berthelot* [b] p. 31. Vergl. Paris C. R. 144 (1907), p. 194, wo auch eine Kritik auf die Rechnungen *Guye's*, Fussn. 906.

904) *J. D. van der Waals* [a] p. 85.

905) Die Änderung von a_w und b_w mit v und t ist besonders zu beachten, wenn man für assoziierte Stoffe a_{wN} und b_{wN} für Gl. (133) aus p_k und T_k ableiten wollte, vergl. *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 8 (1910), p. 222. In seiner früheren Arbeit [a] unterschied *Leduc* auf Grund der Vergleichung von $\mathfrak{B}^{(p)}$ und $\mathfrak{C}^{(p)}$ verschiedene Gruppen von Stoffen (Nr. 34), entsprechend dem Umstande, dass nur in diesen Gruppen die Änderungen von a_w und b_w mit v und t korrespondierende sind. In der neueren Arbeit⁸⁸⁹⁾ liessen dieselben sich aber zurückbringen zu einer Gruppe von normalen Stoffen und zu einigen isolierten devirenden Stoffen, die sich, was die unter-

d) Wenn Dichtebestimmungen bei genügend hohen reduzierten Temperaturen ⁹⁰⁷) zulässig sind, haben diese den Vorteil, dass die Kompressibilitätskorrektur Δ (Nr. 78) bei demselben Druck viel kleiner wird als bei niedrigem t . Δ wird nämlich bei hohen Temperaturen (vergl. Nr. 78 und 36) proportional t^{-1} und fällt bei genügend hohem t fort.

80. Vergleichung der physikalischen mit den chemischen Bestimmungen. a) Die nach Nr. 78b bei Vernachlässigung von C von *D. Berthelot* ⁸⁹⁵) mit \mathcal{E} -Bestimmungen (Nr. 78) von *Leduc* und *Sacerdote* ⁹⁰²), ebenso von *Rayleigh* ⁹⁰⁸) mit eigenen \mathcal{E} -Bestimmungen aus ebenfalls eigenen $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$ abgeleiteten M für H_2 , N_2 , CO mit Beziehung auf O_2 , stimmen vortrefflich mit den auf chemischem Weg gefundenen, was N_2 betrifft, nachdem das Atomgewicht von *Stas* durch *Guye* ⁹⁰⁹) u. A. berichtigt ist. Dies verbürgt schon, dass auch die Verwendung der Bestimmungen von $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$ zur Ableitung der Werte von B gerechtfertigt ist, was man auch durch Übereinstimmung der auf diese Weise mit den durch Kompressibilitätsbestimmungen erhaltenen Werten, z. B. für CO_2 ⁹¹⁰), bestätigt findet.

suchten Größen betrifft, als durch Einführung eines scheinbaren kritischen Druckes (vergl. Nr. 38b und Fussn. 393) auf die ersteren reduzierbar herausstellen.

906) Es ist dies nicht, wie *Guye*, Paris C. R. 138 (1904), p. 1213, 140 (1905), p. 1241, J. chim. phys. 3 (1905), p. 321, meint, eine unabhängige Methode, sondern nur eine andre Rechnungsweise nach denselben Daten wie b. Vergl. auch Fussn. 903.

907) *A. Jaquerod* und *F. L. Perrot*, Paris C. R. 140 (1905), p. 1542. *Guye* nennt diese die Methode der hohen Temperaturen. Vergl. *D. Berthelot*, Fussn. 909. Vergl. weiter die Übersicht von *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 769, wo noch zwei von *Baume* stammende Methoden und eine von *Guye* zur Ableitung des Molekulargewichts angeführt werden.

908) *Lord Rayleigh*. London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153; ZS. physik. Chemie 52 (1905), p. 705. Die betreffenden Dichtebestimmungen brachten *Rayleigh* auf die Spur des Argons.

909) *Ph. A. Guye* und *S. Bogdan*, J. chim. phys. 3 (1905), p. 537; *A. Jaquerod* und *S. Bogdan* *ibid.* p. 562; *R. W. Gray*, Proc. Chem. Soc. 21 (1905), p. 156, J. Chem. Soc. 89 (1906), p. 1173. Übersicht: *Ph. A. Guye*, Paris Bull. Soc. chim. (3) 33 (1905), p. I = Arch. sc. phys. et nat. (4) 20, p. 231, 351, und J. chim. phys. 4 (1906), p. 174. Vergl. *Ph. A. Guye* und seine Mitarbeiter, Genève Mém. Soc. de phys. et d'hist. natur. 35 (1907), p. 547, und *Th. W. Richards*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 92. Vergl. auch *D. Berthelot*, Paris C. R. 145 (1907), p. 65, 180.

910) Man findet für CO_2 aus $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$ nach *Guye* ⁸⁹⁸) und dem Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0°C und 20°C nach *Chappuis* ⁹²⁷) mit einer Korrektur für $C(p)$ nach Gl. (37): $B_{20^\circ\text{C}}^{(p)} = -0,00552$, während die Kompressibilitätsbestimmungen von *Keesom*, [a] p. 23, ebenfalls für $C(p)$ korrigiert [vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 18] $B_{20^\circ\text{C}}^{(p)} = -0,00561$ geben.

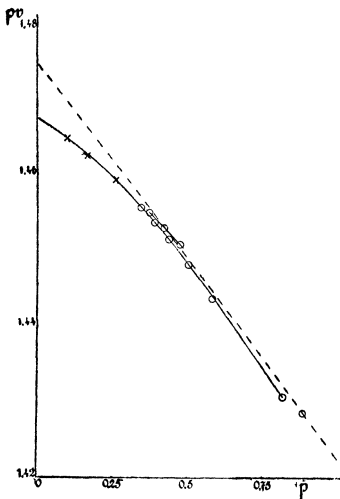


Fig. 74.

b) Besonders erwähnt seien noch die von *Ramsay* und *Steele*⁹¹¹⁾ gemachten Versuche mit Dämpfen (Fig. 74 gibt z. B. $p v$ als Funktion von p für Toluol bei $129,6^\circ \text{C}$), aus welchen sie folgern, dass die Dichtebestimmung ungeeignet ist, um M zu finden. Denn wenn letztere Folgerung richtig wäre, so würden die Betrachtungen der vorigen Nummern und dieser Nr. *a* ihren Boden verlieren. Für eine richtige Beurteilung der Resultate von *Ramsay* und *Steele* ist aber nicht zu übersehen: α) dass nach Nr. 78b nach Gl. (132) gerechnet werden muss und Vernachlässigung von C hier nicht erlaubt ist, β) dass die Reduktion für die Temperatur nach der Sauerstoffskala gemacht ist, aber mit α_A zu geschehen hätte, γ) dass nicht aufgeklärte systematische (vielleicht auch auf Adsorption, vergl. Nr. 39a, beruhende) Unterschiede zwischen den Bestimmungen bei kleineren und denjenigen bei grösseren Dichten bestehen⁹¹²⁾. Was die *Ramsay* und *Steele*'schen Bestimmungen bei grösseren Dichten für sich betrifft, hat *Reinganum*⁹¹³⁾ gezeigt, wie man mit Berücksichtigung von B auf bessere M kommt, und dies durch eigene Messungen bei Vernachlässigung von C bestätigt. Nach Ref. wäre mit Rücksicht auf das eben unter γ) angeführte bei Dampfdichtebestimmungen immer darauf zu achten, dass man auch C zu berücksichtigen hat, und wäre, wenn man nicht nach Nr. 78a drei Bestimmungen vornimmt, die Korrektur für C nötigenfalls der mittleren empirischen Zustandsgleichung zu entnehmen. Mehr zu empfehlen ist es aber drei Bestimmungen zu machen, was dann in vielen Fällen

911) *W. Ramsay* und *B. D. Steele*. *Phil. Mag.* (6) 6 (1903), p. 492.912) Dem entspricht die von *Ramsay* und *Steele* befolgte, in Fig. 74 durch die gezogene Kurve angedeutete Extrapolation, welche von dem Gedanken ausgeht, dass die Isothermen bei abnehmender Dichte sich nach der Druckachse biegen. Die Erwartung von *Ramsay* und *Steele*, dass das Ende der Isotherme der p -Achse parallel ist, steht mit Gl. (128) in offenbarem Widerspruch. Die gestrichelte Linie gibt das richtige M . Vergl. auch *Ph. A. Guye*, *Paris C. R.* 145 (1907), p. 1330 und besonders *A. Leduc*, *Paris C. R.* 148 (1909), p. 832 und Fussn. 889.913) *M. Reinganum*. *ZS. physik. Chemie* 48 (1904), p. 697; *Verh. d. D. physik. Ges.* 7 (1905), p. 75.

auch erlauben wird, den Druck zu steigern, bei einer der Bestimmungen unter Umständen z. B. bis auf 2 Atm.

c) Zu besonders grossen Werten von B gehören die *abnormen Dampfdichten*. Insoweit dieselben nicht mit der Assoziation (Nr. 35 und 69c) oder mit Polymerisationen (Nr. 1b) zusammenhängen, sind diese auf Gl. (131) zurückzuführen. Gl. (132) lässt beträchtliche Werte von Δ zu ⁹¹⁴).

b) Reduktion des Gasthermometers auf die Kelvinskala.

81. **Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient.** a) Bei thermometrischen Bestimmungen spielt der Unterschied des *mittleren Spannungs-*

koeffizienten ⁹¹⁵) zwischen zwei Temperaturen: $\alpha_v^{t_1-t_2} = \frac{1}{p_1} \left(\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} \right)$,

und des *mittleren Ausdehnungskoeffizienten* ⁹¹⁵) zwischen zwei Tempe-

peraturen: $\alpha_p^{t_1-t_2} = \frac{1}{v_1} \left(\frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} \right)$ von dem Wert für den *Avogadro'schen*

Zustand $\left(\frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A t_1} = \frac{1}{T_1} \right)$ eine grosse Rolle. In diesen Unterschieden

sowie in den Abweichungen der Gasthermometerskalen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck von der *Kelvinskala* (Nr. 82) kommt besonders die Änderung von \mathfrak{B} mit der reduzierten Temperatur zum Ausdruck.

Dies zeigt sich bei dem zu einer gegebenen Dichte gehörenden absoluten Spannungscoeffizienten, der nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18) mit konstanten a_w , b_w , R_w , wie im Allgemeinen, so auch bei thermometrischen Gasdichten d. h. in der Nähe der Normaldichte, unabhängig von der Temperatur $= \frac{R_w}{v - b_w}$ sein würde.

Wir haben aber schon Nr. 42 gesehen, dass die Sache durch die Veränderlichkeit von a_w , b_w und R_w nicht so einfach liegt.

914) Nach *van der Waals* (vergl. Nr. 77a) bis 2%. Vergl. auch Nr. 86a.

915) Wir nennen $\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$ bzw. $\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$ den *absoluten Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*, $\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \alpha_v^t$ bzw. $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha_p^t$ den *relativen* oder *kurz Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*. Der direkten Beobachtung sind nur die mittleren Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten zugänglich. Auf den Einfluss der Definition der Atmosphäre (vergl. Fussn. 3) machte *D. Mendelejeff*, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877), p. 81, aufmerksam.

b) Die empirische Zustandsgleichung (31) gibt ⁹¹⁶⁾:

$$\left(\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A \right) t = (1 + \alpha_A t) \left[(B_t - B_{0^\circ\text{C}}) p_{0^\circ\text{C}} + \right. \\ \left. + \left\{ C_t - C_{0^\circ\text{C}} - 2 B_{0^\circ\text{C}} (B_t - B_{0^\circ\text{C}}) \right\} p_{0^\circ\text{C}}^2 \dots \right]. \quad (134)$$

Dass bei sinkendem $p_{0^\circ\text{C}}$ dieser Unterschied Null zustrebt, folgerte *Regnault* ¹⁴⁶⁾ aus seinen Versuchen. Die entgegengesetzten Resultate der Versuche *Melander's* ⁹¹⁷⁾ für H_2 sind durch die entsprechenden Beobachtungen von *Chappuis* ⁹¹⁸⁾ für N_2 genügend widerlegt.

c) Aus Gl. (35) und (36) ergibt sich behufs der ersten Annäherung von $\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A$:

$$B_t - B_{0^\circ\text{C}} = \frac{RT_k^2}{p_k} \left\{ b_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}} \right) + b_3 T_k \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}^2} \right) \dots \right\}. \quad (135)$$

Man findet aus dieser Formel für verschiedene Gase bei demselben T im Allgemeinen ⁹¹⁹⁾ eine um so kleinere Differenz, je kleiner T_k ist. Bei H_2 und He ist dementsprechend der Unterschied nur sehr gering ⁹²⁰⁾. Bei

916) *Leduc* [a] p. 94 u. f. leitete entsprechende Formeln ab, um aus seinem \mathcal{A} mit Berücksichtigung von b_L (Fussn. 902) Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Gase zu berechnen. Vergl. die neueren Berechnungen von A. *Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1173.

917) G. *Melander*. Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 135, vergl. *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 789, Acta Soc. Scient. Fenn. 33 Nr. 10 (1905).

918) Versuche von *Chappuis*, Trav. et Mém. Bur. Intern. 6 (1888), 13 (1907), sowie die Arbeiten von D. *Berthelot* [b], *Callendar*, Phil. Mag. (5) 48 (1899), p. 540, (6) 5 (1903), p. 48, *Travers*, *Senter* und *Jaquerod*, London Phil. Trans. A 200 (1903), p. 105, sind besprochen in den Arbeiten von *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*, Leiden Comm. Nr. 60 (1900), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b, 101b (1907), und *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907). Für neue Bestimmungen von Spannungskoeffizienten siehe weiter: *Jaquerod* und *Perrot*, Paris C.R. 138 (1904), p. 1032, *Jaquerod* und *Scheuer*, Paris C.R. 140 (1905), p. 1384, *Makower* und *Noble*, London Proc. Roy. Soc. 72 (1903), p. 379, *J. Lebedeff*, J. de phys. (3) 10 (1901), p. 157, A. *Leduc* [a] p. 100.

919) Es kann aber bei nicht viel verschiedenen Werten von T_k durch p_k ein Unterschied in anderer Richtung bedingt werden.

920) In Leiden Comm. Nr. 102b (1907) hat *Kamerlingh Onnes* für He $\alpha_v^{0^\circ-100^\circ\text{C}}$ bei $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$ aus den individuellen Virialkoeffizienten berechnet. Es ist dieser Wert mit der Vergleichung von dem H_2 - und dem He-Thermometer durch *Travers*, *Senter* und *Jaquerod* ⁹¹⁸⁾ in Übereinstimmung zu bringen. Dass für He bei $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$ $\alpha_v - \alpha_A$, in Übereinstimmung mit dem Wert von $B_t - B_{0^\circ\text{C}}$, negativ gefunden wird, sagt aus, dass, um Anschluss

so grossem v , dass in Gl. (31) das Glied mit C (vergl. Nr. 78b) u. s. w., und so hohem t , dass in \mathfrak{B} die Glieder b_2 u. s. w. nicht mehr in Betracht kommen, ist der Spannungskoeffizient unabhängig von der Temperatur. *Regnault*¹⁴⁶⁾ schloss, dass dieses bei seinen Gasthermometern mit H_2 , Luft, CO_2 der Fall sei, nicht aber für SO_2 , dessen abweichendes Verhalten jedoch von *van der Waals* [a] p. 70 durch Adsorption erklärt wurde. Aus den Versuchen von *Chappuis*⁹¹⁸⁾ mit H_2 , N_2 , CO_2 geht aber hervor, dass die Unabhängigkeit von der Temperatur nur annähernd stattfindet.

d) Betrachtet man den Spannungskoeffizienten bei derselben Temperatur, aber bei verschiedenen Dichten⁹²¹⁾, so deutet der Verlauf des Spannungskoeffizienten in der Nähe der Normaldichte nach Gl. (134) schon auf das von *Amagat*⁹²²⁾ aus seinen Versuchen mit H_2 bei viel grösseren Dichten gefolgerte Verhalten, dass nämlich der Spannungskoeffizient anfänglich mit $p_{0^\circ C}$ zunimmt, nachher aber ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen.

e) Für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten (vergl. a) können analoge Betrachtungen, wie für den Spannungskoeffizienten gegeben sind, angestellt werden. In erster Annäherung gibt die empirische Zustandsgleichung (vergl. Nr. 78a):

$$\left(\alpha_p^{0^\circ C-t} - \alpha_A \right) t = p \left(B_t^{(p)} - B_{0^\circ C}^{(p)} \right) \left(1 + \alpha_A t \right) = p \left\{ B_t - B_{0^\circ C} (1 + \alpha_A t) \right\}. \quad (136)$$

der mittleren reduzierten Zustandsgleichung an He für 0° und $100^\circ C$ zu bekommen, b_2 , b_3 u. s. w. [vergl. Gl. (37)] für diesen Stoff nicht alle negativ bleiben können. Wenn Gl. (37) sich auch für diese Werte von t als den zwei- und mehratomigen Stoffen angeschlossen zeigen würde [vergl. für H_2 aber auch schon *Leiden Comm. Nr. 109a* (1909), p. 9], so dürfte die sich hier zeigende Deviation der einatomigen darauf hinweisen, dass die Moleküle der ersten in Vergleich mit denen der letzten Stoffe eine gewisse Ausdehnung mit der Temperatur zeigen, eine Lockerung, welche auch durch das Anwachsen ihrer spezifischen Wärme γ_{vA} mit der Temperatur angezeigt wird (Nr. 55 und 56) und mit derselben vielleicht in numerische Beziehung zu setzen wäre. Die einatomigen würden dann nicht in der allgemeinen reduzierten Zustandsgleichung aufgenommen werden können, sondern eine Klasse für sich beanspruchen (vergl. Nr. 36).

921) Die Temperaturbestimmungen unter dem Siedepunkt des Heliums geschehen bei Dichten, die weniger als $\frac{1}{3}$ der Normaldichte sind. Der Druck ist dann nur noch etwa 2 mm.

922) *E. H. Amagat*, Rapp. Congr. intern. de Phys. Paris 1900 t. 4, p. 551, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 651. Bei H_2 fand er sogar, dass der Spannungskoeffizient, nachdem das Maximum passiert ist, wieder den Wert, welchen er bei niedrigen Drucken hat, zurückbekommt, wenn nämlich der Ausdruck $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ (vergl. Nr. 45a) wieder durch den Nullwert geht.

Bei sinkendem p strebt auch dieser Unterschied nach Null, so dass $\alpha_{pA} = \alpha_{vA}$. Aus Gl. (136) und (134) ergibt sich in erster Annäherung die für die Beurteilung von B anwendbare Gleichung

$$\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_p^{0^\circ\text{C}-t} = B_t \alpha_A p_{0^\circ\text{C}}, \quad (137)$$

in welcher Gleichung α_p für den Druck $p_{0^\circ\text{C}}$, der in der Bestimmung von α_v als Druck bei 0°C eingeht, zu nehmen ist.

Da meistens das Gasthermometer mit konstantem Volumen (Nr. 82) benutzt wird, liegen Bestimmungen der Ausdehnungskoeffizienten in geringerer Zahl als solche der Spannungskoeffizienten vor. Es seien genannt die von *Chappuis* (vergl. Fussn. 918). Vergl. ebenfalls die Bestimmungen von *Regnault*¹⁴⁶) und die Arbeit von *Buckingham*⁹²³).

82. Die absolute Temperatur und der absolute Nullpunkt.

a) Die Bestimmung der absoluten Temperaturskala, eine für die Rechnungen der vorigen Nummern nötige Grundlage, beruht teilweise ebenfalls auf der Anwendung der Zustandsgleichung, indem die Korrekturen an der direkten Angabe der Gasthermometer mit konstantem Volumen oder Druck (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22), um dieselbe auf absolute Temperatur (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 und 9) zu reduzieren, teilweise (oder, bei der später in dieser Nr. erörterten Annahme, ganz) nach Nr. 81 angebracht werden können. Wir werden diese Korrektur zerlegen in die Korrektur des gewöhnlichen Gasthermometers auf die Skala, welche für ein Gasthermometer mit Gas gelten würde, welches sich in dem *Avogadro'schen* Zustande befindet, und in die Korrektur, welche von dieser Skala, welche man die *Avogadro'skala* nennen könnte, auf die Skala der absoluten Temperatur führt, die wir die *Kelvinskala* genannt haben.

Zur Bestimmung der letzteren Korrektur können mit dem Thermometergas angestellte Messungen des *Joule-Kelvin-Effektes* (Nr. 90) herangezogen werden⁹²⁴), indem aus Gl. (173), in der T auf die *Kelvin-*

923) *E. Buckingham*. Bull. Bureau Standards (1907), p. 237.

924) Vergl. die Arbeiten von *J. P. Joule* und *W. Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481, London Phil. Trans. 143 (1853), p. 357, 145 (1854), p. 321, 152 (1862), p. 579, *J. Rose-Innes*, Phil. Mag. (5) 45 (1898), p. 227, (5) 50 (1900), p. 251, (6) 2 (1901), p. 130, (6) 6 (1903), p. 353, (6) 15 (1908), p. 301, *H. Pellat*, Paris C. R. 136 (1903), p. 809, *R. A. Lehfeldt*, Nature 67 (1903), p. 550, Chem. News 87 (1903), p. 177, *H. L. Callendar*, Phil. Mag. (6) 5 (1903), p. 48 (vergl. Fussn. 918), *E. Buckingham*, Fussn. 923. Für die Temperaturmessung mittels der Verdampfungswärme vergl. *F. Henning*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 645. In diesen

skala bezogen werden muss, was nötigenfalls durch $T_{(K)}$ angegeben werden soll, und aus Gl. (128) mit Gl. (32), in der T sich auf die *Avogadro*skala bezieht, was wir nötigenfalls durch $T_{(A)}$ angeben werden, in erster Annäherung als Beziehung zwischen jenen beiden Temperaturskalen die Gleichung

$$d \ln T_{(K)} = d \ln T_{(A)} \cdot \left[1 + p \left\{ \frac{dB^{(p)}}{d \ln T_{(A)}} - \frac{\gamma_{v(A)}}{RT_{(A)}} \left(\frac{dT_{(A)}}{dp} \right)_{\mathfrak{F}_{sp}=\text{konst}} \right\} \right] \quad (138)$$

abgeleitet wird. Die vorliegenden experimentellen Bestimmungen des *Joule-Kelvin*-Effektes (Nr. 90a) haben einen Unterschied zwischen der *Kelvinskala* und der *Avogadro*skala über das von denselben umfasste Temperaturgebiet nicht ergeben. Für hohe Temperaturen wird die Übereinstimmung beider Skalen innerhalb der bis jetzt erreichten Genauigkeitsgrenzen dargetan durch die Übereinstimmung zwischen der auf Strahlungsmessungen fussenden Temperaturskala ²⁷⁾ und der *Avogadro*skala. Bei tiefen Temperaturen steht der Realisierung der *Kelvinskala* durch Bestimmungen des *Joule-Kelvin*-Effektes die auch bei anderen Temperaturen schwer wiegende Schwierigkeit der Verwirklichung desselben als isenthalpischen Prozesses entgegen ⁹²⁵⁾. Man wird denselben in diesem Gebiet z. B. Bestimmungen von $\gamma_{v(A)}$ für das Thermometergas bei verschiedenen Drucken, die mittels Gl. (92) Enc. V 3, Art. *Bryan*, oder Bestimmungen von λ (vergl. Fussn. 924), die mittels Gl. (138) Enc. V 3, Art. *Bryan*, die Korrektur von der *Avogadro*skala auf die *Kelvinskala* zu berechnen erlauben, vorziehen. Wir haben mit Rücksicht auf die Tatsache, dass entgegengesetzte Ergebnisse nicht vorliegen, diese Korrektur Null gesetzt.

Die Korrektur des Gasthermometers mit konstantem Volumen ⁹²⁶⁾ (vergl. Einh. c) auf die *Avogadro*skala, bei jener Annahme zugleich die Kor-

Arbeiten wird sogleich die Gesamtkorrektur von Gasthermometerskala auf *Kelvinskala* behandelt, vergl. auch *M. Planck* [a] p. 132.

⁹²⁵⁾ Vergl. wegen dieser Schwierigkeiten *J. P. Dalton*, Fussn. 1095 (vergl. Fussn. 1107).

Auf die Frage, wie die *Kelvinskala* zu realisieren ist für Temperaturen, bei welchen die Dampfspannung des Heliums zu gering geworden ist, um eine Anwendung als Thermometergas zu ermöglichen, obgleich dieselbe sich bei dem Studium der Zustandsgleichung des festen Zustandes in diesem Gebiet stellen wird, gehen wir in diesem Artikel nicht ein.

⁹²⁶⁾ Wie die entsprechende Korrektur für das Gasthermometer bei konstantem Druck abzuleiten ist, ist einleuchtend. Wir beschäftigen uns weiter nur mit demselben bei konstantem Volumen.

reaktion auf die *Kelvinskala* $t_{(K)} - t_{\text{gas } v}$, als $t_{\text{gas } v} = \frac{p - p_{0^\circ\text{C}}}{p_{100^\circ\text{C}} - p_{0^\circ\text{C}}} \cdot 100$, ergibt sich in erster Annäherung zu $t_{(A)} - t_{\text{gas } v} =$

$$\frac{p_{0^\circ\text{C}} t}{\alpha_A A_{0^\circ\text{C}}} \left\{ \frac{B_{100^\circ\text{C}}(1 + \alpha_A \cdot 100) - B_{0^\circ\text{C}}}{100} - \frac{B_t(1 + \alpha_A t) - B_{0^\circ\text{C}}}{t} \right\}. \quad (139)$$

D. Berthelot [b] legte seinen Berechnungen z. B. der Korrekturen des internationalen Wasserstoffthermometers (Einh. *c*) auf die *Kelvinskala* seine Formel für \mathfrak{B} (vergl. Nr. 79b) zu Grunde, die er mit den Kompressibilitätsbestimmungen nahe der Normaldichte für verschiedene Gase nach dem Korrespondenzgesetz und besonders mit den genauen Messungen von *Chappuis*⁹²⁷ über H_2 -, N_2 - und CO_2 -Thermometer als übereinstimmend nachwies. *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁹²⁸) verwendeten dazu die aus ihren Isothermenbestimmungen³⁵⁴) hervorgegangenen individuellen Virialkoeffizienten³⁶⁷), was die Feststellung dieser Korrekturen für die tiefen Temperaturen bis -217°C ohne Extrapolation gestattete⁹²⁹).

b) Gl. (134) bzw. (136) geben an, wie aus Bestimmungen von Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten α_A abgeleitet werden kann, entweder aus Bestimmungen von α_v oder α_p bei verschiedenem (Anfangs-) Druck durch Extrapolation bis zum Druck 0, oder aus Bestimmungen bei einem Druck und Hinzuziehen von B_t und $B_{0^\circ\text{C}}$ (wenn nötig C_t und $C_{0^\circ\text{C}}$) aus Kompressibilitätsbestimmungen. Erstere Methode liefert aus Bestimmungen des Spannungskoeffizienten von N_2 durch *Chappuis* und *Harker*⁹³⁰) $\alpha_A = 0,00366178$. *D. Berthelot* [b] fand nach der zweiten aus Bestimmungen von Spannungs-, bzw. Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilität von N_2 sowie aus solchen von H_2 in einem Hartglasreservoir⁹³¹) durch *Chappuis*⁹²⁷) $\alpha_A = 0,00366180$. Wir runden ab zu $\alpha_A = 0,0036618$ und setzen dementsprechend $0^\circ\text{C} = 273,09\text{K}$ (Einh. *c*), welche Zahl *Berthelot* auch mit den Bestimmungen des *Joule-Kelvin-*

927) *P. Chappuis*. Trav. et Mém. Bur. internat. 13 (1907).

928) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*. Leiden Comm. Nr. 101b (1907). Für das internationale He-Thermometer: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907).

929) Gl. (37) ist an diese Bestimmungen noch nicht angeschlossen. und gibt dementsprechend etwas verschiedene Werte, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b (1907).

930) *P. Chappuis* und *J. Harker*. Trav. et Mém. Bur. internat. 12 (1902).

931) Die Bestimmungen an H_2 in einem Platiniridiumreservoir lieferten etwas abweichende Werte. Vergl. auch *E. H. Amagat*, Paris C. R. 153 (1911), p. 854.

Effektes in Übereinstimmung fand und *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁹³²⁾ mit ihren *B*-Werten aus dem *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*'schen⁹³³⁾ Spannungskoeffizienten von H_2 ableiteten.

B. Ausführungen zur Liquid-Gas-Konnodale und ihrer unmittelbaren Umgebung.

83. Die Dampfspannungsformeln. a) Die Liquid-Gas-Konnodale (vergl. Nr. 60 und 61) bietet ein sehr scharfes Mittel, um die Richtigkeit der *Gibbs*'schen Fläche entlang einer Linie zu prüfen. Kleine Formunterschiede dieser Fläche zeigen sich im Allgemeinen sogleich durch bedeutende Änderungen der Kurve. Man hat guten Grund, zu erwarten, dass eine thermische Zustandsgleichung, welche für die auf der Konnodale liegenden Dichten den richtigen Wert von p liefert, und die weiter auf den *Avogadro*'schen Zustand führt und nahezu geradlinige Isopyknen im p, T -Diagramm gibt (vergl. Nr. 42), bei höheren Temperaturen jedenfalls annähernd der Wirklichkeit entsprechen wird. So ist denn auch die Form, welche *Clausius* a_w gab (Nr. 48e), gewählt, damit die Konnodale richtig herauskommt. Wir vereinen im Folgenden die Untersuchungen verschiedener Art, welche sich auf die Liquid-Gas-Konnodale beziehen. Auf viele Ergebnisse wurde bei den Betrachtungen der vorigen Abschnitte schon hingewiesen.

b) Der Gleichgewichtsdruck Liquid-Gas für ebene⁹³⁴⁾ Trennungsf lächen, *Maximumdampfspannung*, kurz *Dampfspannung*, stellt sich nur ein, wenn Flüssigkeit mit einer ebenen Fläche anwesend ist. Ist dies nicht der Fall, so wird der metastabile Zustand⁹³⁵⁾ bei bestimmter

932) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 101b (1907), besonders p. 14 Fussn. 2.

933) *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Boudin*. Leiden Comm. Nr. 60 (1900).

934) Für den Gleichgewichtsdruck bei gekrümmten Flächen siehe Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 5 (vergl. auch Fussn. 160). *O. Lehmann*, Physik ZS. 7 (1906), p. 392, sieht in der Erfahrung, dass z. B. Tröpfchen ungleicher Grösse während längerer Zeit nebeneinander bestehen bleiben können, einen Widerspruch gegen den *Kelvin*'schen Satz der Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Oberflächenkrümmung. Man soll dabei aber nicht übersehen, dass solche Tröpfchen trotz verschiedener Krümmung ihrer verschiedenen Dichte wegen mit demselben Dampf in Druckgleichgewicht sein können und dass daher, wiewohl die Unterschiede des thermodynamischen Potentials dahin wirken müssen, dass schliesslich die kleineren Tropfen in die grösseren aufgenommen werden, dieses eine sehr viel längere Zeit beanspruchen wird als das Überdestilliren, wenn im Dampf Druckunterschiede existiren. Vergl. auch Fussn. 795.

935) Vergl. Fussn. 160.

Übersättigung ⁹³⁶⁾ nur aufgehoben durch die Anwesenheit von bestimmten *Kernen* ⁹³⁷⁾.

Dass die Dampfspannung nur durch die Temperatur bedingt wird ⁹³⁸⁾, ist bezweifelt von *Wüllner* und *Grottrian* ⁹³⁹⁾ sowie von *Battelli* ⁹⁴⁰⁾, aber festgestellt durch die Versuche von *Young* ⁹⁴¹⁾, *Tammann* ⁹⁴²⁾ und *Julius* ⁹⁴³⁾ [vergl. *Kohnstamm* ⁹⁴⁴⁾].

936) *C. T. R. Wilson* siehe Fussn. 937.

937) Staub im weitesten Sinne: *J. Aitken*, *Edinb. Trans. Roy. Soc.* 30 (1880), p. 337, vergl. *ibid.* 39 (1897), p. 15; *J. Kiessling*, *Gött. Nachrichten* 1884, p. 122. Vergl. *Mme. Curie*, *Paris C. R.* 145 (1907), p. 1145, 147 (1908), p. 379; sowie *J. Kiessling*, *Marburg Sitz.-Ber.* 1904, p. 87; 1905, p. 49; *E. Barkow*, *Diss. Marburg* 1906, *Ann. d. Phys.* (4) 23 (1907), p. 317; *E. Pringal*, *Ann. d. Phys.* (4) 26 (1908), p. 727; *F. Richarz*, *Marburg Sitz.-Ber.* 1908, p. 78; *G. Leithäuser* und *R. Pohl*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 10 (1908), p. 249, 420; *P. Lenard* und *C. Ramsauer*, *Heidelberg Sitz.-Ber.* 1911, 24.

Ionen: *R. von Helmholtz* und *F. Richarz*, *Ann. Phys. Chem.* 40 (1890), p. 161; *C. T. R. Wilson*, *London Phil. Trans. A* 189 (1897), p. 265, 192 (1899), p. 403, 193 (1900), p. 289, *Proc. Roy. Instit. Great Britain* 17 (1904), p. 458 [*regenähnliche* Kondensation von Wasser bei vierfacher (durch Expansion hervorgerufener) *Übersättigung* bei Anwesenheit negativer, bei sechsfacher *Übersättigung* bei Anwesenheit positiver Ionen [Anwendung dieses Unterschieds auf die Theorie der atmosphärischen Elektrizität *J. J. Thomson*, *Phil. Mag.* (5) 46 (1898), p. 533], *wolkenähnliche* Kondensation bei achtfacher *Übersättigung*; Kondensation von andren Dämpfen als Wasser, die leichter auf positive Ionen stattfindet: *F. G. Donnan*, *Phil. Mag.* (6) 3 (1902), p. 305, *K. Przibram*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 561, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 118 (1909), p. 331, *T. H. Laby*, *London Phil. Trans. A* 208 (1908), p. 445]. Anwendung auf die Zählung der Ionen siehe: *J. J. Thomson*, *Conduction of Electricity through Gases*, *Cambridge* 1903, p. 121.

Das Verhalten der verschiedenen Arten von *Kernen* (*Nuclei*), welches die zahlreichen Versuche von *C. Barus* zeigen, ist noch nicht ganz aufgeklärt [*Phys. Review* 22 (1906), p. 82; *Smithson. Contrib.* 34 (1905); *The Nucleation of the Uncontaminated Atmosphere*, *Washington* 1906; *Condensation of Vapor as induced by Nuclei and Ions*, *Washington* 1907; vergl. auch *Nature* 68 (1903), p. 548 und 69 (1903), p. 103, 74 (1906), p. 619].

938) Vergl. Fussn. 1014.

939) *A. Wüllner* und *O. Grottrian*. *Ann. Phys. Chem.* 11 (1880), p. 545.

940) *A. Battelli*. *Ann. chim. phys.* (6) 25 (1892), p. 38.

941) *S. Young*. *Phil. Mag.* (5) 38 (1894), p. 569; *Nature* 73 (1906), p. 599; *J. chim. phys.* 4 (1906), p. 425. Auch *Ramsay* und *Young*, *Phil. Mag.* (5) 37 (1894), p. 217.

942) *G. Tammann*. *Mém. Acad. Sc. St. Pétersb.* (7) 35 (1887) Nr. 9, p. 17, ebenso wie *Julius* ⁹⁴³⁾, fand eine Vergrößerung des Dampfdruckes bei der Kondensation bei unreinen Stoffen (vergl. Fussn. 150 und Nr. 67e), welche nach Reinigung verschwand.

943) *V. A. Julius*. *Amsterdam Akad. Versl. Jan.* 1897.

944) *Ph. A. Kohnstamm*. *Diss. Amsterdam* 1901, p. 121 u. f.

c) Die Rechnungen um p_{koex} als $f(T)$ aus der Zustandsgleichung mit Hilfe des *Maxwell'schen* Kriteriums Gl. (5) zu finden⁹⁴⁵⁾ (vergl. e), führten nicht auf explizite Gleichungen. Es liegt auf der Hand, die Resultate in derselben Weise als experimentelle Tatsachen, also durch empirische Formeln, zusammenzufassen (vergl. g).

Wenn man²²⁷⁾ aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w graphisch das Dampfspannungsgesetz ableitet, findet man dasselbe annäherend⁹⁴⁶⁾ durch die in Gl. (12) niedergelegte *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel wiedergegeben, wobei f_w den Wert $f_{wh} = 1,5$ hat (für Briggische Logarithmen)⁹⁴⁷⁾. Der experimentelle Mittelwert für normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen (vergl. Nr. 37c)⁹⁴⁸⁾ ist $f_{wc} = 2,9$ (vergl. f).

945) Solche Rechnungen sind für die *Clausius'sche* Zustandsgleichung Gl. (81) ausgeführt von *M. Planck*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 535, *R. Clausius*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, 692, *J. J. van Laar*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 433. Für $\beta_C = 1$ und $\beta_C = 0$ (Nr. 48e) können dieselben auf die *van der Waals'sche* Gl. (6) mit konstanten a_w, b_w, R_w angewendet werden. *H. Hilton*, Phil. Mag. (6) 1 (1901), p. 579, (6) 2 (1901), p. 108, *P. Ritter*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 111 (1902), p. 1046 und *J. P. Dalton*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 517 operirten mit der reduzierten *van der Waals'schen* Gl. (18). *F. G. Donnan*, Nature 52 (1895), p. 619, zeigte, wie man aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w durch Benutzung der Gleichung für die gerade Mittellinie, welches Verfahren also eine Annäherung einschliesst (vergl. Fussn. 955), eine explizite Gleichung erhalten kann.

Für niedrige reduzierte Temperatur folgt nach *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, vergl. *M. Planck* [a] p. 277, durch Anwendung des *Maxwell'schen* Kriteriums aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w die Gl. (140) mit $a_{RW} = \log 27 p_k$ und $b_{RW} = -27/8 T_k \cdot M_{\text{brigg}}$. Achtet man aber darauf, dass bei tiefen Temperaturen R_w für den flüssigen bzw. glasig-amorphen Zustand wegen anwachsender Assoziation (vergl. Nr. 49) sich der Null nähert, sodass statt $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{vA} = 0$, wie der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w entspricht, etwa $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{vA} = c_0 + c_1 T$ (vergl. Fussn. 953) zu setzen ist, so ergeben sich das logarithmische und das mit T proportionale Glied in Gl. (146).

946) Die Annäherung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w abgeleiteten Dampfspannungsgesetzes an Gl. (12) ist aber weniger gut als die Annäherung, die z. B. die Beobachtungen an CO_2 an dieselbe ergeben, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 101.

947) Der Index h deutet auf die Hauptzustandsgleichung. Beim kritischen Punkt ergibt sich strenge $f_{wh} = 1,74$ (vergl. Nr. 41a). *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 9 (1905), p. 413, findet bei etwa $t = 0,5$ mit Zuhilfenahme des *Cailletet-Mathias'schen* Satzes (Nr. 85) $f_w = f_{w_0} (1 - \frac{1}{2} t)$. Vergl. auch *J. P. Dalton*, Fussn. 945. Für tiefe Temperaturen vergl. Fussn. 945.

948) *H. v. Juptner*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 738, 60 (1907), p. 101, 63 (1908), p. 355 [vergl. auch *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden

d) An Stelle von Gl. (5) kann zur Ableitung des Dampfspannungsgesetzes jede andere Fassung der thermodynamischen Gleichgewichtsgesetze herangezogen werden, z. B. die Gleichheit der thermodynamischen Potentiale ⁹⁴⁹). Auf letztere führt die kinetische Theorie der Verdampfung ⁹⁵⁰). *Van der Waals* ⁹⁵¹) zeigte, dass dieselbe eigentlich eine kinetische Theorie der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale \mathfrak{F}_{pT} in Dampf und Flüssigkeit ist. Es wird nämlich die Zahl der aus jeder Phase in die andere eindringenden Moleküle auf Grund des *Maxwell-Boltzmann'schen* Geschwindigkeits- und Dichteverteilungsgesetzes berechnet. Die Gleichsetzung dieser Zahlen, aus welcher dann weiter die Dampfspannungsformel folgt, ergibt dieselbe Gleichung wie die Gleichsetzung der \mathfrak{F}_{pT} .

e) Man hat die Kenntnis der Zustandsgleichung im metastabilen und labilen Gebiet umgangen, indem man ⁹⁵²) die Zustandsgleichungen der Flüssigkeit und des Dampfes ⁹⁵³) mit dem Satz

Comm. Nr. 104a (1908), p. 8 Fussn. 3] findet in f_w (bei nicht korrespondirendem T) ein Minimum (vergl. Fussn. 947). Für Argon ergibt sich eine Abnahme von f_w bei abnehmendem T : *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911), für Helium: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911), 124a (1911), sogar eine Abnahme von $f_{wk} = 1.95$ auf $f_w = 0,9$ bei tiefer Temperatur. Dagegen ergeben die Beobachtungen von *Keesom* ⁹⁷¹) und die von *Brinkman* ⁹⁷¹) für CO_2 sowie die von letzterem für CH_3Cl eine Zunahme von f_w bei von T_k aus abnehmendem T (vergl. aber wieder f_w für CO_2 nach den Beobachtungen von *Amagat* und von *Kuenen* und *Robson*, *Kuenen* [c] p. 101); ebenso, aber weniger ausgeprägt, die von *Ramsay* und *Young* ⁸⁶⁵) für Äthyläther. Statt der von *v. Jüptner* gegebenen verwickelten Darstellung von f_w wäre eine Entwicklung nach T^{-1} nach dem Muster von Gl. (144) und (145) vorzuziehen.

949) *E. Riecke*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 379, wandte dies auf die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten a_w , b_w , R_w an.

950) Von *H. Kamerlingh Onnes* [b] p. 1, [d] p. 115; später von *W. Voigt*, Gött. Nachr. 1896, p. 344 und 1897, p. 261, *C. Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 826.

951) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1895.

952) *J. W. Gibbs* [c] p. 213. *L. Graetz*, ZS. für Math. und Phys. 49 (1903), p. 289. *W. Voigt*, Thermodynamik, Leipzig 1904, Bd. 2, p. 60.

953) Für den Dampf: $p v_{\text{vap}} = RT$, für die Flüssigkeit $v_{\text{liq}} = \text{konst.}$ und gegen v_{vap} zu vernachlässigen (welche Annahmen für genügend niedrige Werte von t gelten) und weiter $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{va}}$ (vergl. Nr. 88 und 54) = konst. Man kommt hiermit zu Gl. (143), in der dann aber die Koeffizienten für niedrige Werte von t ausgedrückt sind in γ_{liq} , γ_{va} , R und λ bei einer bestimmten Temperatur, wodurch die empirische Gl. (143) eine theoretische Bedeutung gewinnt (besonders betont von *Kraevitch*, Fussn. 954, vergl. auch *J. Bertrand*, Thermodynamique, Paris 1887, p. 92). Behufs Erweiterung dieser Gleichung könnte man für jene Größen empirische Formeln, wie $p v_{\text{vap}} = RT \{1 + B^{(p)} p + \dots\}$ (vergl. Nr. 78), $v_{\text{liq}} = v_0 (1 + \alpha_1 t + \dots)$ (vergl. Nr. 86c), $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{va}} = c_0 + c_1 t \dots$ (vergl. Fussn.

der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale ⁹⁵⁴) verbunden hat.

Setzt man an Stelle des thermodynamischen Gleichgewichtsgesetzes oder eines mit diesem äquivalenten kinetischen Prinzips einerseits ⁹⁵⁵) oder an Stelle der Zustandsgleichung andererseits ⁹⁵⁶) eine Beziehung zwischen thermischen ⁹⁵⁵) oder zwischen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Grössen (vergl. Fussn. 56) ⁹⁵⁶), so muss zuerst bewiesen werden, dass diese mit den thermodynamischen Prinzipien bzw. der Zustandsgleichung allgemein verträglich ist ⁹⁵⁷) bzw. müssen die Grenzen der Gültigkeit der Ableitung angegeben werden.

f) Der in *c* gefundene Unterschied zwischen f_{wh} und f_{we} kann nach *van der Waals* ⁹⁵⁸) erklärt werden durch die Variabilität von b_w , welche durch die Zustandsgleichung des Moleküls (Nr. 43) ausgedrückt wird. Dies wird bestätigt durch die von *van der Waals* für etwa $t < 0,6$ mit der einigermaassen empirischen Annahme $f_z = 1$ und verschiedenen Vernachlässigungen durchgeführte Rechnung, welche nahezu $f_w = 2,9$ ergibt ⁹⁵⁹). Man kommt dabei wegen $f_z = 1$ zu der

945) anwenden. *Graetz* ⁹⁵³) entnahm $B^{(p)}$ der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w und setzte $v_{liq} = \text{konst.}$, aber nicht zu vernachlässigen gegen v_{vap} . Eine andre Erweiterung gibt *Gibbs* Fussn. 952. Für *Nernst* vergl. weiter *i*.

954) Statt dessen hat man auch die *Clapeyron-Clausius*'sche Gl. (107) oder mit dieser äquivalenten benutzt. So: *W. J. M. Rankine*, Phil. Mag. (4) 31 (1866), p. 199. *H. Hertz*, Ann. Phys. Chem. 17 (1882), p. 193. *G. Kirchhoff*, Vorles. über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, p. 95. *K. D. Kraevitch*, Phil. Mag. (5) 37 (1894), p. 38.

955) *Donnan* ⁹⁴⁵) ersetzt das thermodynamische Gleichgewichtsprinzip durch den Satz der geraden Mittellinie (Nr. 85). Es ist dies für die Fälle, wo derselbe mit der Zustandsgleichung stimmt, wie im Falle der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w , erlaubt, doch ist die Bestimmung von v_{liq} mit Hülfe einer empirischen Dampfspannungsformel viel genauer als die umgekehrte Bestimmung von p aus v_{liq} , auf welche jenes Verfahren bei niedrigem t führt.

956) Man hat z. B. gesetzt (vergl. Nr. 87a) $\lambda = \lambda_0 C - l t$ [dies gibt mit den v_{liq} und v_{vap} betreffenden Annahmen von Fussn. 953 die Gl. (143), mit $l = 0$ Gl. (140)]. So *A. Dupré*, Ann. chim. phys. (4) 3 (1864), p. 76; *Théorie mécanique de la Chaleur*, Paris 1869, p. 97. *Van der Waals*, Diss. Leiden 1873, p. 122. *U. Dühring*, Ann. Phys. Chem. 52 (1894), p. 576, erweiterte die λ betreffende Annahme zu Gl. (162). Für *Nernst* vergl. *i*.

957) Wenn *Bakker*, ZS. physik. Chem. 18 (1895), p. 654, behufs Ableitung der Dampfspannungsformel neben der Zustandsgleichung und der *Clapeyron-Clausius*'schen Gleichung noch den Satz der geraden Mittellinie (Nr. 85) annimmt, so ist diese Notwendigkeit besonders dringend.

958) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903.

959) Da in der Nähe von T_k für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer

Vorstellung, dass die Moleküle im Flüssigkeitszustande ungefähr die Hälfte des Kernvolumens im Gaszustande ausfüllen. Es ist aber der Unterschied zwischen f_{wh} und f_{we} wohl nicht ausschliesslich auf die Variabilität von b_w zurückzuführen, da auch die Bildung von Konglomeraten in Betracht kommt (vergl. Nr. 48 und 49), wie auch aus den Betrachtungen von *van der Waals* über die Scheinassoziation hervorgeht ⁹⁶⁰).

g) Von den empirischen Formeln ⁹⁶¹ (vergl. für die Konstanten Nr. 84) erwähnen wir neben der von *August* ⁹⁶²-*Rankine* ⁹⁶³-*van der Waals* [vergl. Gl. (12) und Fussn. 945]:

$$\log p_{\text{koex}} = a_{\text{RW}} + b_{\text{RW}} T^{-1}, \quad (140)$$

die von *Biot* ⁹⁶⁴: $\log p_{\text{koex}} = a + b \beta^{(t-t_0)} + c \gamma^{(t-t_0)}$, (141)

„ „ *Roche-Antoine* ⁹⁶⁵: $\log p_{\text{koex}} = a + b (t + e)^{-1}$, (142)

„ „ *Kirchhoff-Rankine-Dupré* ⁹⁶⁶: $\log p_{\text{koex}} = a + b T^{-1} + c \log T$, (143)

„ „ *Wrede-Rankine-Keesom* ⁹⁶⁷: $\log p_{\text{koex}} = a_{\text{RK}} + b_{\text{RK}} T^{-1} + c_{\text{RK}} T^{-2}$, (144)

Temperatur auch $f_w = 2,9$ gefunden wird (*van der Waals* [e] April 1901, p. 703), ist es wahrscheinlich, dass die Hauptzustandsgleichung Gl. (6) mit Gl. (54) über das ganze Gebiet mit genügender Annäherung die Dampfspannungsformel für jene Stoffe liefert.

960) Vergl. Nr. 45b, und für Beziehungen zwischen $f_{wk} \cdot M_{\text{brigg}}^{-1} = K_0$ zu anderen Grössen Fussn. 464.

961) Siehe weiter *Winkelmann's* Handbuch der Physik III (zweite Auflage) p. 949; *Chwolson*, Lehrbuch der Physik III, Braunschweig 1905, p. 733. *K. Tsuruta*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 272, fand $p_{\text{koex}} = a + bT + cT^2$ für CO_2 zwischen 0°C und T_k geeignet. Vergl. noch *Ph. A. Guye*, ZS. physik. Chem. 56 (1906), p. 461 und *A. Keindorff*, Fussn. 588.

962) *E. F. August*, Ann. Phys. Chem. 13 (1828), p. 122; *Wrede* (Fussn. 967); *F. Strehlike*, Ann. Phys. Chem. 58 (1843), p. 334; *Holtzmann*, Ann. Phys. Chem. Ergbd. 2 (1848), p. 183.

963) *W. J. M. Rankine*. Edinb. New Phil. Journ. 1849, Misc. Scientif. Papers, London 1881, p. 1. Weiter Phil. Mag. 1854; Papers p. 410. *O. Pilling*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 162, findet für einige Stoffe über ein nicht sehr ausgedehntes Temperaturgebiet $\log p_{\text{koex}} = a + bT^{-3/2}$ geeignet.

964) *Biot*. Connaissance des Temps 1839, Additions p. 19; 1844, Add. p. 3.

965) *Roche*, siehe Mém. de l'Inst. 10 (1831), p. 227. *Ch. Antoine*. Paris C. R. 107 (1888), p. 681, 778, 836, Ann. chim. phys. (6) 22 (1891), p. 281.

966) *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 104 (1858), p. 612. *Rankine* Fussn. 954. *Dupré* Fussn. 956.

967) *F. v. Wrede*, Ann. Phys. Chem. 53 (1841), p. 225. *Rankine* Fussn. 963. *W. H. Keesom* [a].

und die von *Rankine-Bose*⁹⁶⁸): $\log p_{\text{koex}} = a_{\text{RB}} + b_{\text{RB}} T^{-1} + c_{\text{RB}} T^{-2} + d_{\text{RB}} T^{-3}$ ⁹⁶⁹). (145)

Gl. (140) und (143) sind an theoretische Ableitungen (Fussn. 227, 945, 953, 956) angeschlossen worden. Man kann das Auftreten des Gliedes mit $\log T$ mit einer linearen Änderung von $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vA}}$ ⁹⁴⁵)⁹⁵³) in Beziehung bringen. Wenn sich eine beschleunigte Änderung zeigt, so kommt noch das der Temperatur proportionale Glied von *Nernst* hinzu (siehe *i* und Fussn. 945).

Gl. (141) wurde von *Regnault*⁹⁷⁰) zur Darstellung seiner Messungen benutzt.

Gl. (144) und (145) schliessen sich als nächste Schritte in der Entwicklung nach T^{-1} bei Gl. (140) an (vergl. Nr. 84a, Fussn. 986)⁹⁷¹).

h) Gl. (142) führt auf eine von $T = 0$ verschiedene *Verdampfungsgrenze*⁹⁷²), (141) auf gar keine, weil (140), (143), (144) und (145) nur für $T = 0$ eine Dampfspannung 0 geben. Wiewohl bei tiefen Temperaturen die Dampfspannung äusserst klein (bei $t = 0,2$ für Hg etwa $p = 10^{-9}$) wird, scheint doch eine von $T = 0$ verschiedene schroffe Verdampfungsgrenze nicht zu bestehen (vergl. Fussn. 790). Vergl. für tiefe Temperaturen auch *i*.

i) Die Messungen der Dampfdrucke bis zu tiefen Temperaturen haben eine besondere Bedeutung bekommen, seitdem *Nernst*⁹⁷³)

968) *Rankine* Fussn. 963. *E. Bose*. Physik. ZS. 8 (1907), p. 944 (vergl. auch Fussn. 986). Es zeigt sich diese der *Nernst'schen* (vergl. *i*) mit gleicher Konstantenzahl bei höheren Temperaturen bis zur kritischen überlegen.

969) Statt von Gl. (140) ausgehend durch Weiterentwicklung des zweiten Gliedes in eine Potenzreihe, wie durch Gl. (144) und (145) geschieht, näheren Anschluss an die Beobachtungsergebnisse zu bekommen, kann man diesen auch durch eine entsprechende Weiterentwicklung des ersten Gliedes jener Gleichung erzielen. Tatsächlich fand *I. W. Cederberg*, ZS. physik. Chem. 77 (1911), p. 707, dass Hinzufügung von einem mit $\log^2 p$ proportionalen Glied einen guten Anschluss bewirkt.

970) *Biot*, *Connaissance des Temps 1844*, Add. p. 3, *Regnault*, *Mém. de l'Inst.* 21 (1847), p. 592; 26 (1862), p. 647. Diese Gleichung wurde ebenfalls sehr ausführlich geprüft von *S. Young*, *Dublin Proc. Roy. Soc.* 12 (1910), p. 374.

971) Nach *Keesom* [a] p. 53 kann für CO_2 , nach *Brinkman*, *Diss. Amsterdam* (1904), p. 40 ebenfalls für CH_2Cl , in der Nähe von $t = 1$ in Gl. (144) statt der dritten Konstante c_{RK} , $-b_{\text{RK}}$ geschrieben werden (vergl. Fussn. 982). Gl. (144) wurde auch benutzt von *C. A. Crommelin*, *Leiden Comm.* Nr. 115 (1910), für Argon.

972) *J. A. Groshans*, *Ann. Phys. Chem.* 104 (1858), p. 651. *E. Dühring*, *Neue Grundgesetze zur rationalen Physik und Chemie*, Leipzig 1878, p. 88.

973) *W. Nernst* [a], *Berlin Sitz.-Ber.* 52 (1906), p. 933, [b], vergl. auch [c] p. 699.

sein neues *Wärmethorem* aufgestellt hat, welches die Tatsache, dass bei nicht zu hohen Temperaturen die Änderung der freien Energie $\mathfrak{F}_{VT}'' - \mathfrak{F}_{VT}'$ bei einer chemischen Reaktion oder einer Aggregatsänderung zwischen kondensierten (kristallinen oder glasig-amorphen) Stoffen von der Energieänderung $\mathfrak{F}_{SV}'' - \mathfrak{F}_{SV}'$ relativ nicht viel verschieden ist, dahin interpretiert, dass bei $T = 0$ für eine solche $S'' - S' = 0$ ist⁹⁷⁴⁾ ⁹⁷⁵⁾. Aus diesem Wärmethorem ergibt sich das Gesetz, nach dem das chemische Gleichgewicht in homogenen gasförmigen Systemen kleiner Dichte oder in verdünnten Lösungen bestimmt ist durch die Reaktionswärme als Funktion der Temperatur und einer jedem⁹⁷⁶⁾ der reagierenden Stoffe eigenen, aus der Dampfdruckkurve zu ermittelnden *chemischen Konstante*. *Nernst* leitet seine Dampfdruckformel⁹⁷⁷⁾ ⁹⁷⁸⁾

$$\log p_{\text{koex}} = - \frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon_{\text{NE}}}{4,571} T + C_{\text{NE}}, \quad (146)$$

in der λ_0 die bis $T = 0$ extrapolierte Verdampfungswärme, ϵ_{NE} eine aus der Verdampfungswärme oder den spezifischen Wärmen zu bestimmende, C_{NE} die chemische Konstante ist, ab aus Gl. (107) mit

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \epsilon_{\text{NE}} T^2) (1 - p_{\text{koex}}/p_k), \quad (147)$$

wo er für $T = 0$ provisorisch (vergl. Nr. 74e) $d\lambda/dT = \gamma_{pA} - \gamma_{\text{kond}} = 3,5$ (Nr. 56b) annimmt, und⁹⁷⁹⁾

$$p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{kond}}) = RT (1 - p_{\text{koex}}/p_k). \quad (148)$$

974) Nach *S. Arrhenius*, *Rev. gén. des sc.* 22 (1911), p. 261, wäre $S'' - S'$ nicht exakt = 0, aber klein gegen den entsprechenden Unterschied bei nicht kondensierten Systemen.

975) Vergl. Nr. 74e die von *Planck* gegebene erweiterte Fassung, nach der S bei $T = 0$ unabhängig vom Zustand des kondensierten Systems ist.

976) Die Stoffe, die zugleich im kondensierten Zustand als Bodenkörper anwesend sind, fallen hierbei aus, vergl. *Nernst*, *Fussn.* 973.

977) Vergl. auch die Ableitung in *Fussn.* 945; aus dieser geht hervor, dass die Konstante ϵ_{NE} mit dem Anwachsen des Assoziationsgrades der Flüssigkeit nach tiefen Temperaturen hin zusammenhängt. Vergl. noch *M. Planck* [a] p. 275.

978) Vergl. *R. Naumann*, *Diss.* Berlin 1907, *E. Falck*, *Physik.* ZS. 9 (1908), p. 433 (festes und flüssiges CO_2). Dass Gl. (140) über ein grosses Temperaturgebiet annähernd zutrifft, ist nach *Nernst* einer teilweisen Kompensation der Glieder mit T und $\log T$ zuzuschreiben.

979) Es wird hier bei den in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen der Unterschied zwischen v_{sol} und v_{liq} gegen v_{vap} vernachlässigt.

Die Ermittlung von C_{NE} für verschiedene Stoffe ergab dann angenehert die Beziehungen $C_{NE} = 1,1 f_{we}$ (vergl. c) und $= 0,14 \lambda_M / T_{koex}^{p=1}$ (vergl. Nr. 87b).

84. Korrespondenz der Dampfspannungsformeln. Siedepunktregeln.

a) Das Korrespondenzgesetz verlangt zwischen den individuellen Werten der Konstanten bei verschiedenen Stoffen in den Dampfspannungsformeln von Nr. 83g und i solche Beziehungen, dass Gl. (20) entsprechend die reduzierten Gleichungen für alle jenem Gesetze unterliegende Stoffe dieselben werden. Es wäre, der stufenweisen Entwicklung⁹⁸⁰) vom kritischen Punkt aus entsprechend, nach den Gl. (140), (144) und (145)⁹⁸¹)

$$\text{nach van der Waals: } \log p_{koex} = f_{wk} (1 - t^{-1}), \quad (149)$$

$$\text{nach Keesom}^{982)}: \log p_{koex} = f_{Kk} (1 - t^{-1}) + g_{Kk} (1 - t^{-1})^2, \quad (150)$$

$$\text{nach Bose}^{983)}: \log p_{koex} = f_{Bk} (1 - t^{-1}) + g_{Bk} (1 - t^{-1})^2 + h_{Bk} (1 - t^{-1})^3. \quad (151)$$

Die Nernst'sche Formel (146), wenn bis zu T_k gültig vorausgesetzt⁹⁸⁴), gibt:

$$\log p_{koex} = h_{NE} \log t + \epsilon_{NE} (1 - t) + f_{NE} (1 - t^{-1}). \quad (152)$$

b) Die in vielen Fällen zutreffende Anwendbarkeit des Korrespondenzgesetzes ist (vergl. Nr. 37) besonders durch die ausgedehnten und genauen Messungen von Young⁹⁸⁵) bewiesen, welche Messungen eben-

980) Für die Ableitung aus der empirischen reduzierten Zustandsgleichung (mit eventueller Berücksichtigung der Deviationsfunktionen, Nr. 38, und der Störungsfunktion, Nr. 50) wäre diese zuerst nach $v - 1$ und $t^{-1} - 1$ zu entwickeln, und dann auf die so erhaltene Gleichung das Maxwell'sche Kriterium anzuwenden [vergl. J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Nr. 81 (1902), p. 5].

981) Für die Vergleichung von Gl. (143) mit dem Korrespondenzgesetz siehe Graetz, Winkelmann's Handbuch der Physik, 2te Aufl. III, p. 958, nach Rechnungen von Juliusburger, Ann. d. Phys. (4) 3 (1900), p. 618.

982) Fussn. 971 entsprechend für CO_2 und $CH_3 Cl$ in der Nähe von T_k : $\log p_{koex} = f_{wk} (1 - t^{-1}) t^{-1}$ (vergl. Fussn. 987). Für die unmittelbare Nähe von T_k vergl. Nr. 50by.

983) Die Koeffizienten der Bose'schen Gleichung wurden nicht nach der Korrespondenz geprüft.

984) Vergl. Fussn. 968 und Nernst [a] p. 15.

985) S. Young [a], [b] (vergl. J. D. van der Waals Jr., Amst. Akad. Versl. Nov. 1896, p. 248) für verschiedene Stoffe, u. A. Halogenester und Benzol, S. Young und G. L. Thomas J. Chem. Soc. 63 (1893), p. 1191 sodann für verschiedene

falls die Abweichungen von demselben klargelegt haben ⁹⁸⁶) (vergl. Nr. 34b). *Nernst* ⁹⁷³) findet für die verschiedenen nicht assoziierten Stoffe $k_{NE} = 1,75$ (seine in Nr. 56b und 74e erwähnte Annahme betreffs der spezifischen Wärme bei $T = 0$ entspricht diesem Ergebnis, vergl. aber die jüngeren Ergebnisse bezüglich γ ebenda), weiter $\epsilon_{NE} : f_{NE} = \text{konst.}$ ⁹⁸⁷), f_{NE} dann aber, Nr. 34b entsprechend, einerseits mit dem Molekulargewicht, andererseits mit der Atomzahl variierend ⁹⁸⁸).

Der in Nr. 65 erwähnten nach der kritischen Temperatur fortschrei-

Ester (siehe auch *Young* [c]). Dieselben nehmen Fluorbenzol zum Ausgangspunkt, entnehmen T_k und p_k der direkten Beobachtung und v_k einer Extrapolation nach der geraden Mittellinie (Nr. 85). Nach *Young* wäre $p_{k\text{koex}}$ besser geeignet zur Charakterisierung von übereinstimmenden Zuständen als $t_{k\text{koex}}$ (vergl. Nr. 86b). Es ergibt sich, nach $p_{k\text{koex}}$ geordnet, v_{liq} in ausgezeichneter Übereinstimmung, $t_{k\text{koex}}$ nicht so gut und ebenfalls v_{vap} nicht. *Young* und *Thomas* l. c. finden eine systematische Änderung von $t_{k\text{koex}}$ für bestimmte $p_{k\text{koex}}$ in homologen Reihen. So findet *Young* Rep. Brit. Ass. 1898, p. 831 bei den von ihm untersuchten normalen Stoffen $t_{k\text{koex}}$ mit höherem Molekulargewicht grösser; für die drei normalen Paraffine: Pentan, Hexan und Heptan, und dazu CCl_4 und SnCl_4 v_{liq} kleiner, v_{vap} grösser mit höherem Molekulargewicht. *Young* [d] wies dann noch eine vortreffliche Übereinstimmung des Benzols mit Isopentan nach.

986) *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 170, 463, benutzt, wie zuerst *van der Waals* [a] p. 158, f_w als Kriterium der Ähnlichkeit (vergl. Nr. 37c), besonders um assoziierte Stoffe zu unterscheiden. Bei letzteren wie Wasser, Äthylalkohol, trifft nach *Nernst* auch die Fussn. 978 erwähnte angenäherte Kompensation zu, aber ist f_{NE} sehr verschieden. *Starkweather*, Amer. J. of Sc. (4) 7 (1899), p. 139, wandte schon für Wasser die Formel $\log p_{k\text{koex}} = a + bT^{-1} + cT^{-2} + dT^{-3}$ an (vergl. Nr. 83g). [Vergl. auch *Eckholm*, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik 4 (1908) Nr. 29, zitiert nach Fortschr. d. Phys. 64, 2, p. 568].

987) Nach *Nernst* [a] ist $f_{NE} : \epsilon_{NE} = 2,36$. Die aus Gl. (152) hervorgehende Beziehung $K_g = k_{NE} + (f_{NE} - \epsilon_{NE}) M_{\text{Drigg}}^{-1}$ geht dann mit $k_{NE} = 1,75$ über in $K_g = 1,75 + 0,576 f_{NE} M_{\text{Drigg}}^{-1}$, wodurch f_{NE} bzw. ϵ_{NE} mit den *van der Waals*'schen Regeln für K_g ⁹⁹¹) verknüpft sind. Man findet dann weiter für Stoffe mit kleinem f_{NE} und demnach kleinem K_g $g_K > 0$ und f_w von T_k nach kleinerem T abnehmend, für solche mit grösserem K_g $g_K < 0$ und f_w von T_k nach kleinerem T anfangs zunehmend (vergl. Fussn. 982), später durch ein Maximum hindurchgehend. Es stimmt dieses im Allgemeinen mit den in Fussn. 948 erwähnten Messungsergebnissen, nicht aber mit den Angaben von *Jüptner*'s ebenda. Vergl. *E. C. Bingham*, J. Amer. Chem. Soc. 28 (1906), p. 717, für das Studium der individuellen f_{NE} nach den Atomen zuzuschreibenden Parametern. *Nernst* [a] gibt für H_2 $f_{NE} = 1,65$, für CO_2 2,94. In den Verschiedenheiten der Werte von f_{NE} äussern sich die verschiedenen Werte von λ_0 , ϵ_{NE} und C_{NE} (Nr. 88i) für verschiedene Stoffe.

988) Nach *Happel*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 204, wären die Stoffe in Bezug auf ihre Dampfdruckkurven in drei Gruppen (Nr. 34a), die der ein-, der zwei-, und der mehratomigen einzuteilen. Vergl. Fussn. 989.

tenden Deformation der Energieflächen werden nach T'_k zu ordnende Veränderungen der Koeffizienten f_{wk} , bzw. f_{Kk} , g_{Kk} , oder f_{Bk} , g_{Bk} , h_{Bk} , entsprechen. Vergl. für f_{wk} z. B. die Werte dieser Grösse für He und A⁹⁸⁹) mit denen für N₂, O₂ und weiter für Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen^{990, 991}) (vergl. für die Beziehung zu dem Gesetz der mechanischen Ähnlichkeit Nr. 34c und 37c und zu dem *Nernst'schen* Wärmetheorem Nr. 83i).

c) Nach dem Korrespondenzgesetz, bzw. mit Hilfe von Deviationsfunktionen (vergl. Nr. 38) wären auch die zahlreichen Siedepunktregelmässigkeiten⁹⁹²) zu behandeln und auf Regelmässigkeiten in den individuellen kritischen Parametern bzw. der Deviationsfunktionen zurückzuführen. Dies fällt ausserhalb des Rahmens dieses Artikels

989) Für He und A siehe Fussn. 948. Die Einteilung von Fussn. 988 (vergl. Nr. 36) wird bei grösser Verschiedenheit der kritischen Temperaturen durch den Einfluss der letzteren überwogen (vergl. Nr. 85b und Fussn. 399). Für g_{Kk} vergl. Fussn. 987.

990) Siehe *J. P. Kuenen* [c] p. 142.

991) Für die von *van der Waals* neuerdings gegebenen Beziehungen der mit $f_{wk} = f_{wk}$ unmittelbar zusammenhängenden (vergl. Fussn. 960) Grösse K_0 zu anderen sich auf den kritischen Punkt Liquid-Gas beziehenden Grössen vergl. Fussn. 464, für die von *van der Waals* eingeführte, eine Beziehung zwischen $p_{k\text{coex}}$, v_{liq} und v_{vap} ergebende Funktion a_{vR} Nr. 45b.

992) *Van der Waals* [a] p. 149 zeigte, dass die *Dühring'sche* [siehe *Ann. Phys. Chem.* 11 (1880), p. 163, weiter *Ann. Phys. Chem.* 52 (1894), p. 556 und *E. Colot Paris C. R.* 114 (1892), p. 653] Beziehung zwischen Siedetemperaturen, die demselben Druck für verschiedene Stoffe angehören, $T_{k\text{coex } p} = q T'_{k\text{coex } p} + r$ aus Gl. (20) folgt, wenn $p_k = p'_k$. Die *Ramsay- und Young'sche* [*Phil. Mag.* (5) 21 (1886), p. 33, 135, vergl. *Young* [b] p. 510, *Young und Thomas*, *J. Chem. Soc.* 63 (1893), p. 1258, *Young*, *Brit. Ass. Rep.* 1904, p. 494, *Ramsay und Travers*, *London Phil. Trans. A* 197 (1901), p. 68] Beziehung: $T_{k\text{coex } p}^{-1} = q T'_{k\text{coex } p}^{-1} + r$ [mit $r = 0$ für verwandte Stoffe, was schon *J. A. Groshans*, *Ann. Phys. Chem.* 78 (1849), p. 112, vergl. *Ann. Phys. Chem.* 60 (1897), p. 169, für alle Stoffe als gültig meinte] wurde von *Ayrton und Perry* [*Phil. Mag.* (5) 21 (1886), p. 255], *J. D. Everett* [*Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 335, vergl. auch *A. W. Porter*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 724] auf Gl. (140), von *S. A. Moss* [*Phys. Rev.* 16 (1903), p. 356, vergl. 25 (1907), p. 453, 26 (1908), p. 439] auf Gl. (144) mit einer festen Beziehung zwischen den Koeffizienten zurückgeführt [vergl. *G. Bakker*, *Diss. Amsterdam (Schiedam) 1888*, p. 17]. Vergl. weiter die im nächsten Absatz dieser Fussn. zitierte Arbeit von *Young*, und *G. Urbain* und *C. Scal*, *Paris C. R.* 152 (1911), p. 769.

Für das *Kopp'sche* Gesetz der Siedepunktregelmässigkeiten in homologen Reihen vergl. *Ostwald* [a], p. 325 u. f., *Young*, *Brit. Ass. Rep.* 1904, p. 488, *Phil. Mag.* (6) 9 (1905), p. 1, *H. Ramage*, *Nature* 69 (1904), p. 527.

85. Cailletet und Mathias' Gesetz der geraden Mittellinie.

a) Dieses Gesetz⁹⁹³⁾ wurde gefunden durch die Darstellung der Grenzlinie im ρ, T -Diagramm [siehe Fig. 75⁹⁹⁴⁾]. Die Kurve ist einer Parabel ähnlich⁹⁹⁵⁾ und hat, der linearen angenäherten Beziehung Gl. (11)

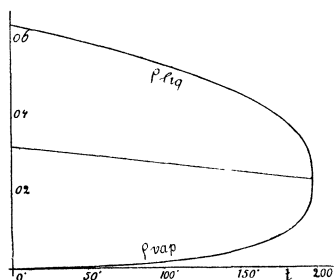


Fig. 75.

zwischen $\frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}})$ und T entsprechend, eine nahezu *gerade Mittellinie*. Wir schicken die Behandlung dieser der Behandlung der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes an und für sich (Nr. 86) voraus⁹⁹⁶⁾.

Besonders genau fand *Young*⁹⁹⁷⁾ das Gesetz der geraden Mittellinie bei n. Pentan erfüllt. In reduzierter Form ist⁹⁹⁸⁾:

$$\mathfrak{M}_\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\nu_{\text{liq}}} + \frac{1}{\nu_{\text{vap}}} \right) = 1 + 0,9280 (1 - t). \quad (153)$$

993) *L. Cailletet* und *E. Mathias*, J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549 und (2) 6 (1887), p. 414 für t etwa 0,99 bis etwa 0,8. Bestätigung durch *E. Mathias* [b] und [c], und durch *S. Young* [b], [d] p. 635, Fussn. 994 (n. Pentan, bis 0,05 Grad unter T_k), J. Chem. Soc. 73 (1898), p. 675 (n. Heptan); *S. Young* und *G. L. Thomas*, Phil. Mag. (5) 34 (1892), p. 507, J. Chem. Soc. 63 (1893), p. 1191 (vergl. Fussn. 985); ibid. 67 (1895), p. 1071 (n. Hexan); eine Übersicht: *S. Young*, Rep. Brit. Ass. 1898, p. 834; *Amagat*, Paris C. R. 114 (1892), p. 1093, 1322; *Battelli*, siehe Fussn. 995; *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 117 (1914) (0₂).

994) Für n. Pentan den Daten *Young's*, J. Chem. Soc. 71 (1897), p. 446, entlehnt.

995) *Mathias* [b] gibt für Flüssigkeit und Dampf zwei verschiedene Parabelzweige, die im kritischen Punkt zusammenkommen (wenn $A = 0,78 B$):

$$\begin{aligned} \rho_{\text{liq}} &= A (t - 0,569 + 1,655 \sqrt{1-t}), \\ \rho_{\text{vap}} &= B (1 - t - 1,124 \sqrt{1-t} + 0,579^2), \end{aligned}$$

gültig für etwa $1 > t > 0,8$, und bemerkt, dass öfters A und B dem Werte von ρ_k proportional sind, wie das Korrespondenzgesetz erfordert (vergl. Nr. 86). Widerlegung einer Einwendung von *A. Battelli*, Mem. dell' Acad. di Torino (2) 45 (1895), p. 235, der die Formel für ρ_{liq} für $t < 0,8$ anwendet: *Mathias*, Nuovo Cimento (4) 9 (1899), p. 327. Eine bessere Formel für die Grenzlinie siehe Nr. 86b. Für die Anwendung der geraden Mittellinie zur Bestimmung von ν_{liq} bei niedrigem t vergl. Nr. 86c.

996) Experimentell lässt sich auch direkt die Summe der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes ermitteln, vergl. *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes* Fussn. 993.

997) *S. Young*, Phil. Mag. (5) 50 (1900), p. 291.

998) Nach der Rechnung von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), für Pentan über das ganze Beobachtungsgebiet (zwischen $t = 0,68$ und $t = 0,996$) bis auf 0,2 % genau, vergl. Fussn. 1013.

Die Differenz in den reduzierten experimentellen Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe spricht sich, wie im Allgemeinen in der Grenzlinie (oder Liquid-Gas-Konnodale), so auch in der Mittellinie aus. Die Abweichungen von der linearen Beziehung werden bei den normalen Stoffen im Allgemeinen erst unter $t = 0,8$ (etwas über dem gewöhnlichen Siedepunkt) beträchtlich ⁹⁹⁹). Um den komplizierteren Fällen Rechnung zu tragen, sprechen *Mathias* [c] und *Young* ¹⁰⁰⁰) dann von einer *krummen Mittellinie* :

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) = a_d + b_d T + c_d T^2 \quad (1001). \quad (154)$$

Bei Stoffen mit mehr abweichenden experimentellen Zustandsgleichungen, wie z. B. den assoziierten ¹⁰⁰²), wäre diesem Polynom behufs genauer Darstellung z. B. noch $d_d T^3$ zuzufügen.

b) Nach dem Korrespondenzgesetz (Nr. 26a) sind die Koeffizienten a_d und b_d in der Gleichung für das Mittel der reduzierten Dichten, Gl. (21), die, da für $t = 1$: $\mathfrak{D}_p = 1$, in :

$$\mathfrak{D}_p \text{ angenähert} = 1 - b_d (1 - t), \quad (155)$$

übergeht, für alle Stoffe dieselben ¹⁰⁰³) ¹⁰⁰⁴). *Mathias* (vergl. Nr. 37c)

999) Für die unmittelbare Nähe von T_k vergl. Fussn. 576.

1000) *S. Young* [b], weiter Fussn. 997 und *J. Chem. Soc.* 77 (1900), p. 1145. *Young* und *Fortey*. *J. Chem. Soc.* 75 (1899), p. 873, 77 (1900), p. 1126.

1001) Vergl. Nr. 86c. Bei der Berechnung ist ρ_{vap} mit Vernachlässigung von B und C der Zustandsgl. (56) bestimmt. Es wäre dies leicht mit Gl. (132) zu korrigieren.

1002) Z. B. die ersten Alkohole der Fettreihe, *Young*, Fussn. 997. Vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38.

1003) Da für viele normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen b_d angenähert = -1 (vergl. a), wird \mathfrak{D}_p angenähert = $2 - t$. Hieraus folgt für $t < 0,7$: $\rho_k = \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2(2-t)}$; für $t = 0,5$ wird $\rho_k = \frac{1}{3} \rho_{\text{liq}}$; die Regel des *Drittels der Dichte* von *Mathias* [c] (vergl. Fussn. 1008, und für $t = 0$ Nr. 39b).

D. *Berthelot*, *Paris C.R.* 128 (1899), p. 606, verbindet diese Gleichung mit Gl. (33) unter Rücksichtnahme auf Einh. b und Fussn. 23, setzt $K_4 = 3,6$ und kommt so zu $M = 11,4 \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2-t}$, welche Formel er gibt zur Bestimmung des *Molekulargewichts der Flüssigkeit*. Die Werte $K_4 = 3,6$ und $-b_d = 1$ (mit $c_d = 0$) schliessen aber schon ein, dass der Stoff zwischen dem untersuchten Zustand und dem kritischen nicht assoziiert ist (vergl. Nr. 35) und keine tiefe kritische Temperatur hat (vergl. Nr. 41 und diese Nr. b).

1004) Eine andre Beziehung zwischen v_{vap} und v_{liq} , in welcher auch p_{koex} eingeht, vergl. *E. Haigh*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 201; für den Zusammenhang zwischen den geringen Abweichungen von jener Beziehung mit dem Wert von c_d (vergl. c) siehe die Bemerkung *Young's*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 222.

hat diese Formel zur Prüfung des Korrespondenzgesetzes herangezogen ¹⁰⁰⁵). Es ergeben sich auch bei normalen Stoffen mit mittleren kritischen Temperaturen bisweilen nicht geringe Abweichungen vom reduzierten *Richtungskoeffizienten der Mittellinie* — $b_d = 0,93$ (vergl. a) ¹⁰⁰⁶). Beträchtlich fand *Mathias* ¹⁰⁰⁷) die Abweichungen bei Stoffen mit tiefem T_k . Es lassen sich diese im Allgemeinen in Bezug auf b_d nach abnehmendem T_k ordnen (vergl. Nr. 34c). Für H_2 findet *Mathias* ¹⁰⁰⁸) — $b_d = 0,23$, für He *Kamerlingh Onnes* ¹⁰⁰⁹) 0,255. Es gewinnen durch diese Abweichungen weitere Beobachtungen bei tiefen Temperaturen die in Nr. 21c und d erwähnte erhöhte Bedeutung (vergl. weiter Nr. 34c).

c) *Young* ⁹⁹⁷) hat für die von ihm untersuchten Stoffe ³³³) einen innigen Zusammenhang der Krümmung und der Richtung der Mittellinie mit dem aus derselben durch Extrapolation bis auf die kritische Temperatur erhaltenen Wert v_{kd} (Nr. 50b) gefunden. Wird nämlich der invariante (vergl. Nr. 33a) kritische Virialquotient (vergl. Nr. 41) K_{4d} mit v_{kd} berechnet, so ergibt sich in $\mathfrak{M}_p = a_d + b_d t + c_d t^2$ als jedesmal (mit nur vereinzelt Ausnahmen) zusammengehörend:

$$- b_d < 0,93, \quad K_{4d} < 3,77, \quad c_d > 0$$

$$- b_d = 0,93, \quad K_{4d} = 3,77, \quad c_d = 0 \quad (\text{n. Pentan})$$

$$- b_d > 0,93, \quad K_{4d} > 3,77, \quad c_d < 0.$$

Den Ergebnissen für O_2 von *Mathias* und *Kamerlingh Onnes* ⁹⁹³) entsprechend scheinen für tiefe Temperaturen die zu $c_d = 0$ gehörenden

1005) *E. Mathias* [c], [e], [f], *S. Young* [b]. *G. Ter Gazarian* ²⁷⁶) vergleicht die Ordinate der geraden Mittellinie für verschiedene Stoffe bei gleichen Werten von $T - T_k$ (vergl. Fussn. 1035 und 1051).

1006) Systematische Änderung von — b_d in homologen Reihen, z. B. für zehn der niedrigeren Fettsäureester der Paraffinreihe von 0,997 bis 1,090: *Young* und *Thomas*, *J. Chem. Soc.* 63 (1893), p. 1255.

1007) *E. Mathias*, *Paris C. R.* 139 (1904), p. 359, [f], verteilt die Stoffe in (dem Korrespondenzgesetz entsprechende) Gruppen mit konstantem b_d und in (nicht aus chemisch nahe verwandten Stoffen bestehende) Serien mit $b_d T_k^{-1/2} = \text{konstant}$ (zu einer solchen Serie gehören z. B. Isopentan, Wasserstoff, n. Pentan, n. Hexan). Siehe weiter Nr. 34b.

1008) *E. Mathias*. *Rapp. 1^{ier} Congr. intern. du froid, Paris 1908, II*, p. 145. Für He schätzte er sogar — b_d auf 0,1. Die Regel des Drittels der Dichte ¹⁰⁰⁸) geht dann beim Annähern an — $b_d = 0$ über in eine *der halben Dichte*.

1009) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911). Das beim He auftretende Maximum in der Flüssigkeitsdichte (Nr. 21b) führt eine entsprechende Krümmung der Mittellinie herbei.

Grössen — b_d und K_{4d} sich nach kleineren Werten zu verschieben.

d) Gelingt es für eine Zustandsgleichung zu zeigen, dass dieselbe angenähert eine gerade Mittellinie aufweist, so gibt die Vergleichung der letzteren mit der beobachteten ein recht bequemes Mittel zur Beurteilung der Zustandsgleichung. Analytisch braucht diese gerade Mittellinie nicht aus der Zustandsgleichung hergeleitet werden zu können, da ja das Gesetz der geraden Mittellinie ein empirisches ist¹⁰¹⁰).

86. Grenzlinie, Dichte des gesättigten Dampfes, Dichte, isobare Ausdehnung und isothermische Kompressibilität der Flüssigkeit.

a) Bei der Behandlung des Gesetzes der geraden Mittellinie (Nr. 85) haben wir die Dichte des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit als bekannt angenommen. Wir gehen jetzt auf diese Grössen an und für sich näher ein.

Die Bestimmung der Dichte des gesättigten Dampfes bietet viele experimentelle Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich daher¹⁰¹¹) die in-

1010) So fand *Kamerlingh Onnes* (vergl. Nr. 22b, 64a) graphisch, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w angenähert eine gerade Mittellinie hat [der reduzierte Richtungskoeffizient ergab sich aber (vergl. b) zwischen $t=1$ und $t=0,8$ im Mittel zu 0,40, zwischen $t=1$ und $t=0,5$ im Mittel zu 0,47]. Auch *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 517, und *J. J. van Laar*, *Amsterdam Akad. Versl.* Okt., Nov. 1911 (wo auch eine Entwicklung der Ordinate der reduzierten Mittellinie, \mathfrak{D}_p , nach Potenzen von $1-t$ auf Grund der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gegeben wird, vergl. Fussn. 1013) fanden rechnerisch keine grosse Abweichung von der Geradlinigkeit. Es dürfte der *Clausius'schen* Gl. (81) auf Grund der guten Übereinstimmung mit CO_2 auch ein geradliniger Diameter zukommen. Dagegen findet *Bakker*⁹⁶⁷) für die in Gl. (82) angegebene Form von a_w Abweichung (vergl. Nr. 86f). *A. Batschinsky*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 741, findet das Gesetz der geraden Mittellinie aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w in Verbindung mit dem *Maxwell'schen* Kriterium Gl. (5) und der Dampfspannungsformel Gl. (143) (vergl. hierzu Fussn. 957). Für die Anwendungen des Satzes der geraden Mittellinie zur Ableitung einer Dampfspannungsformel siehe Nr. 83e.

1011) Man kann dies die *isothermische Methode* nennen. *Ramsay* und *Young*, *London Phil. Trans.* 177 (1886), p. 152, *Young* [d] p. 619, [e], und *Battelli*, *Ann. chim. phys.* (6) 25 (1892), p. 72, ersetzen die im Text angeführte Benutzung von $B(p)$ und $C(p)$ durch graphische Extrapolation. Eine annähernde Darstellung gibt z. B. die *Rankine-Bose'sche* Dampfspannungsformel (145), eingeführt in Gl. (56):

$$\log v_{\text{vap}} = \log A - a_{\text{RB}} - b_{\text{RB}} T^{-1} - c_{\text{RB}} T^{-2} - d_{\text{RB}} T^{-3} + M_{\text{Brigg}} \left\{ B v_{\text{vap}}^{-1} + \left(C - \frac{B^2}{2} \right) v_{\text{vap}}^{-2} \right\},$$

wenn die $a_{\text{RB}}, b_{\text{RB}}, c_{\text{RB}}, d_{\text{RB}}$ als mit der mittleren empirischen Zustandsgl. (31) in Übereinstimmung aufgefasst werden. *Young*, *J. de phys.* (4) 8 (1909), p. 5, findet, dass in der Nähe von 1 Atm $\log v_{\text{vap}} + a_Y \log p_{\text{koex}} + A_Y = 0$, wo

direkte Bestimmung aus nahezu gesättigten Zuständen bei bekanntem p_{koex} mittels der Zustandsgleichung mit Berücksichtigung von $B^{(p)}$ und $C^{(p)}$ in Gl. (128) (bis zu etwa $t = 0,9$), sei es dass diese durch zwei Messungen bestimmt (vergl. Nr. 78a) oder der empirischen Zustandsgleichung, eventuell der mittleren, entnommen werden. (Über die Kondensationserscheinungen vergl. Nr. 83b.)

*Van der Waals*¹⁰¹²) leitet in Anlehnung an seine Rechnungen über die Scheinassoziation (Nr. 49c) aus den Messungen *Young's*¹⁰¹⁴) über die Dichte des gesättigten Dampfes die Zahl der Konglomerate in demselben ab und findet z. B. für Äthyläther bei Zusammentreten von jedesmal 9 Molekülen zu einem Konglomerat die Zahl der zusammengetretenen Moleküle (Nr. 48f) bei $t = 0,58$ zu $x = 0,023$, bei $t = 1$ zu $x = 0,16$.

b) Die reduzierte Grenzlinie wird für n. Pentan (vergl. Nr. 85a) bis zu $t = 0,7$ hinunter (wenigstens was v_{liq} betrifft befriedigend) dargestellt¹⁰¹³) durch¹⁰¹⁴):

α_V und A_V Konstanten sind, eine gute Darstellung gibt. *Nernst*⁹⁷³) findet von niedrigen Temperaturen an bis $t = 0,85$ Gl. (148) geeignet. *G. Zeuner*, Technische Thermodynamik, Bd. 2, 3te Aufl. Leipzig 1890, p. 36, fand für Wasserdampf bis zu 14 Atm die Beziehung zwischen v_{vap} und p_{koex} genügend genau durch eine polytropische Kurve (Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 5) darstellbar.

1012) *J. D. van der Waals* [e] April 1914.

1013) *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), p. 14, einer Form folgend, welche *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 28 (1896), p. 13 und Nr. 55 (1900), p. 4, zuerst versuchte. Diese Formel gibt $p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}}$ bis auf 1,5 %, p_{liq} bis auf 0,5 % genau; der Dampfzweig zeigt bedeutende Abweichungen, bis $t = 0,95$ hinunter aber < 2 %. Eine Zustandsgleichung, die in erster Annäherung diese Formel liefert, gibt *J. E. Verschaffelt*, Arch. Néerl. (2) 9 (1904), p. 125. Vergl. auch Nr. 87a wegen der aus Gl. (156) folgenden Entwicklung für die Verdampfungswärme. Aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w abgeleitete Werte für v_{liq} und v_{vap} finden sich bei *J. P. Dalton*, Fussn. 1010. Vergl. auch *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 355, 73 (1910), p. 173, 343, wo in der Entwicklung nach Potenzen von $(1 - t)^{1/2}$ das nächstfolgende Glied berücksichtigt wird. Weiter *D. A. Goldhammer*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 577. Gl. (156) wurde für Argon mit etwas veränderten Werten der Konstanten geprüft von *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118a (1910).

*J. J. van Laar*¹⁰¹⁰) entwickelt auf Grund der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w v_{liq}^{-1} und v_{vap}^{-1} nach Potenzen von $(1 - t)^{1/2}$ und setzt diese Entwicklung bis zu $(1 - t)^{1/2}$ fort. In Amst. Akad. Versl. Nov. 1911 gibt er auch die ersten Glieder dieser Entwicklung bei Annahme von Assoziation (vergl. Fussn. 568).

1014) Für die Frage, ob v_{liq} und v_{vap} durch T allein bedingt sind, vergl. Nr. 83b, siehe Nr. 24.

$$v_{\text{liq}}^{-1} = \mathfrak{D}_\rho + 1,8893 (1-t)^{0,3327}, \quad v_{\text{vap}}^{-1} = \mathfrak{D}_\rho - 1,8893 (1-t)^{0,3327}. \quad (156)$$

Für andre normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen gilt bis auf die kleinen Abweichungen vom Korrespondenzgesetz dasselbe.

Die Abweichungen von der Korrespondenz kommen, wie *Young* [a] hervorgehoben hat, weniger zum Ausdruck, wenn man die ρ_{vap} und ρ_{liq} bei korrespondirenden Drucken vergleicht, als wenn man dies bei korrespondirenden Temperaturen tut (vergl. Fussn. 985); dem entspricht, dass *Kirstine Meyer* (vergl. Nr. 38a), um den reduzierten Druck zu berechnen, p_k ungeändert gelassen hat, dagegen t korrigirt hat zu t_{MEY}^{1015} . Es sind weiter die Abweichungen im ρ_{vap} -Zweig grösser als im ρ_{liq} -Zweig ¹⁰¹⁶).

Zur Ableitung einer Gleichung für die Grenzkurve kombiniert *van der Waals* ¹⁰²¹) das *Cailletet-Mathias*'sche Gesetz der geraden Mittellinie Gl. (155) mit der im ersten Teil von Gl. (65b) gegebenen Definition von a_{vR} und mit Gl. (149) (vergl. Fussn. 991 und 960) und findet so :

$$v^{-2} - 2 \{1 - b_d (1-t)\} v^{-1} + \frac{1}{a_{\text{vR}}} (K_6 t^{-1} - 1) p_{\text{koex}} = 0, \quad (157)$$

aus welcher v_{liq} und v_{vap} bei gegebenem t und dadurch bestimmtem p_{koex} als die zwei Wurzeln dieser Gleichung in v folgen.

Weiter findet derselbe annäherend in der Nähe von $t = 1$

$$(v_{\text{liq}}^{-1} - v_{\text{vap}}^{-1})^2 = 4 \{ \sqrt{1-t} + K_6 (1-t) \}. \quad (158)$$

Damit werden auch die Abweichungen von der Korrespondenz von v_{liq} und v_{vap} mit Unterschieden in b_d (Nr. 85b) und K_6 oder f_{wk} (Nr. 84) in Beziehung gebracht.

c) Die Änderung der Flüssigkeitsdichte ρ_{liq} mit der Temperatur ¹⁰¹⁷) folgt aus der Gleichung für die Mittellinie (Nr. 85) bei niedrigem t mit einer leicht zu berechnenden Korrektur für ρ_{vap} . Der Formel $D_\rho = a_d + b_d t + c_d t^2 + d_d t^3$ von Nr. 85a entspricht daher sehr nahe bei nicht zu grossem t : $\frac{v_{\text{liq}}}{v_0} = \frac{1}{1 - k_1 t + k_2 t^2 + k_3 t^3}$. Mit $k_3 = 0$ wird sie zur *Grimaldi*'schen ¹⁰¹⁸), und wenn auch noch $k_2 = 0$ gesetzt

1015) Nach der in Nr. 88 entwickelten Anschauung wären beide als mit Abweichungen belastet zu betrachten.

1016) Nach *S. Young* ist daher v_{vap} besonders geeignet, ebenso wie K_4 , vergl. Nr. 41, die verschiedenen Gruppen zu charakterisiren (vergl. Fussn. 333).

1017) Siehe die Tabellen von *Landolt-Börnstein-Meyerhoffer*.

1018) *G. P. Grimaldi*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 550; 2 (1888), p. 374; J. de phys. (2) 7 (1888), p. 72.

wird, zu der *Mendelejeff'schen* ¹⁰¹⁹⁾ Ausdehnungsformel:
$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 - k_{ME} t},$$
 in welcher k_{ME} der *Ausdehnungsmodulus* genannt wird. Bei der Genauigkeit ¹⁰²⁰⁾, mit welcher die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit Rücksicht auf thermometrische Fragen, auf die chemisch wichtigen Volumbeziehungen und auf die Prüfung der Mittellinie studirt ist, reicht diese Formel ohne k_2 und k_3 aber nur in besonderen Fällen aus. Die Koeffizienten des *Ausdehnungspolynoms* (für Ausdehnungskoeffizient siehe Nr. 81), welches bei kleinerem t Anwendung findet und bisweilen zu ¹⁰²¹⁾

$$v = v_0 (1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 + \alpha_4 t^4) \quad (159)$$

ausgedehnt wird um die genaue Darstellung zu erzielen (das Polynom für die *Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck* wäre bei entsprechender Genauigkeit zu unterscheiden von dem *bei konstantem Druck*), genügen nur ausnahmsweise der Beziehung ¹⁰²²⁾: $\alpha_2 = \alpha_1^2$, $\alpha_3 = \alpha_1^3$, $\alpha_4 = \alpha_1^4$, welche für die ersten Glieder gefunden wird, wenn man die *Mendelejeff'sche* Form in einer Reihe nach ganzen positiven Potenzen von t entwickelt. So ist auch die Formel $v = v_0 e^{\alpha t}$, mit welcher *Bosscha* ¹⁰²³⁾ die *Regnault'schen* Beobachtungen der Ausdehnung des

1019) D. Mendelejeff, Ann. chim. phys. (6) 2 (1884), p. 271, J. Chem. Soc. 45 (1884), p. 126. Derselbe weist darauf hin, dass Groshans 1853, Waterston, Potter 1863, u. A. (vergl. Fortschr. der Phys.) schon ähnliche Formeln vorschlugen. Aus derselben ist abgeleitet die *Dichtigkeitsregel* von Thorpe und Rücker, vergl. Fussn. 1026. Die *Mendelejeff'sche* (aus der geraden Mittellinie mit Vernachlässigung von ρ_{vap} folgende) Formel gibt mit der *van der Waals'schen* Beziehung $u = \frac{a_w}{v}$ (vergl. Nr. 22b) und $a_w = \text{konst.}$ eine lineare Temperaturbeziehung für λ (vergl. Fussn. 1044).

Avenarius, Bull. de St. Petersb. 24 (1878), p. 525 setzt: $v = a + b \log (T_k - T)$, Rankine, Ed. New Phil. Journ. Oct. 1849, Papers p. 13: $\log v = a T - b + c T^{-1}$.

1020) Die Genauigkeit, welche insbesondere bei den metrologischen Untersuchungen erreicht ist, hat vorläufig noch wenig Wert für das Studium der Zustandsgleichung, weil dieselbe nur an sehr vereinzelt, meist nicht korrespondirende Stellen für die betreffenden Stoffe fällt.

1021) Die Beobachtungen von Kopp und Pierre sind nach dieser Gleichung mit $\alpha_4 = 0$ dargestellt, die neueren Beobachtungen über Wasser (Scheel, Chappuis, Landesen) und über einige Flüssigkeiten bei höherem Druck (Hirn) durch das Polynom mit α_4 . Wiebe berechnete sogar für einige Flüssigkeiten α_4 . Für die Literatur vergl. Fussn. 1017.

1022) Allerdings bedingt das Abbrechen der Potenzentwicklung, der Genauigkeitsgrenze der experimentellen Ergebnisse entsprechend, einen gewissen Spielraum besonders in den Koeffizienten der höheren Potenzen.

1023) J. Bosscha. Ann. Phys. Chem. Ergbd. 5 (1871), p. 276.

Quecksilbers ¹⁰²⁴) auffallend genau wiedergab [dieselbe erfordert, wenn die Reihe unbegrenzt fortgesetzt wird ¹⁰²²), $\alpha_2 = \frac{1}{2} \alpha_1^2$, $\alpha_3 = \frac{1}{6} \alpha_1^3$, $\alpha_4 = \frac{1}{24} \alpha_1^4$], eine Ausnahmeformel.

d) Was bezüglich der Korrespondenz der Mittellinie bemerkt wurde, lässt sich sogleich auf die reduzierten Ausdehnungsformeln:

$$v = v_0 + v_1 t + v_2 t^2 + v_3 t^3 + \dots \quad (160)$$

übertragen ¹⁰²⁵). Die Umrechnung der Formeln (159) für verschiedene Stoffe mit Hilfe dieser Gleichung ¹⁰²⁶) auf einander bildete eine der ersten Bestätigungen des Korrespondenzgesetzes.

e) Eine theoretische Ableitung des Ausdehnungsgesetzes ist bis jetzt nicht gelungen ¹⁰²⁷). Am nächsten kommt derselben ein skizzen-

1024) Die neueren Bestimmungen (*Chappuis, Thiesen, Scheel* und *Sell*, siehe Fussn. 1017) stimmen nicht mit dieser Beziehung (vergl. aber Fussn. 1022).

1025) Die Abweichungen von der Korrespondenz, welche sich in Nr. 85b und c durch verschiedene Werte von t_d und t_d kund gaben, können auch darin Ausdruck finden, dass nach *K. Schaposchnikow*, ZS. physik. Chemie 51 (1905), p. 542, $\frac{\rho t + a_{SCH}}{\rho_k + a_{SCH}} = \phi \left(\frac{T + c_{SCH}}{T_k + c_{SCH}} \right)$, wo ϕ eine für alle Stoffe gleiche Funktion ist, wodurch also das Korrespondenzgesetz in der in Nr. 88 behandelten *Kirstine Meyer'schen* Weise korrigirt ist, indem man den Temperaturen und Dichten einen für jeden Stoff individuellen Betrag beifügt [vergl. *C. Forch*, Physik. ZS. 6 (1905), p. 633]. Ebenso verfahren *Mallet* und *Friderich*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 14 (1902), p. 50, bei ihrer Abänderung der Formel von *Avenarius* ¹⁰¹⁶), welche auch darauf hinaus kommt, dass man der kritischen Temperatur bei verschiedenen Stoffen einen verschiedenen Betrag zufügt.

1026) *Van der Waals* [a] p. 161. Durch Kombination der *van der Waals'schen* Beziehung: $\frac{1}{v_t} \frac{dv_t}{dt}$. $T_k = f(t)$ mit der *Mendelejeff'schen* Formel folgt die

Dichtigkeitsregel von *Thorpe* und *Rücker*, J. Chem. Soc. 45 (1884), p. 135: $\frac{\rho t}{\rho_0} = \frac{a T_k - T}{a T_k - 273}$, welche von *Guye* und *Jordan*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 15 (1896), p.

306, mit der Annahme $t_{koex\ p=1} = 0,645$ umgesetzt wurde in: $\frac{\rho t}{\rho_0} = \frac{b T_{koex\ p=1} - T}{b T_{koex\ p=1} - T_0}$

wo im Allgemeinen $b = 3,09$, genauer b abhängig von der chemischen Konstitution. *Mathias*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 407, leitete die *Thorpe* und *Rücker'sche* Regel, die zur Berechnung von T_k aus ρt Anwendung finden kann (vergl. dazu auch *D. A. Goldhammer*, Fussn. 1013), aus dem Gesetz der geraden Mittellinie ab und brachte den Koeffizienten a mit t_d in Verbindung. *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 129, findet den Ausdehnungsmodul, dem Korrespondenzgesetz entsprechend, T_k umgekehrt proportional.

1027) Die theoretischen Betrachtungen von *Heilborn*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 367, stehen nicht in genügendem Zusammenhang mit denen für andre Gebiete des fluiden Zustandes, um hier berücksichtigt zu werden. Auch schliessen dieselben empirische Annahmen ein. Die Betrachtungen von *de Heen*, La Chaleur, Lüttich

mässiger Versuch von *van der Waals*¹⁰²⁸⁾ bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls, der wohl eine genauere Ausführung zuliesse. *Van der Waals* setzt dabei der Einfachheit halber einigermassen empirisch $f_z = 1$ und $b_{wA} = 2 b_{wlim}$ (siehe Nr. 43). Die Grösse $(b_{wliq} - b_{wlim}) (b_{wA} - b_{wlim})^{-1} = z$ wird dann zur bestimmten Grösse; *van der Waals* findet für niedrige Temperaturen annähernd: $\frac{T}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{2z}{1-z}$ und so für Äthyläther bei $t = 0,615$ $z = 0,143$ und $\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = 0,00146$ statt experimentell 0,00151.

f) Dass auf Grund der in *e* genannten Voraussetzungen richtige Werte für die *isothermische Kompressibilität*¹⁰²⁹⁾ $\beta_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ durch Rechnungen der in *e* beschriebenen Art gefunden werden können, ist von *van der Waals*¹⁰²⁸⁾ wahrscheinlich gemacht. In derselben Arbeit zeigt *van der Waals*, dass seine Modifikation für a_w : Gl. (82), zusammen mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls nicht verträglich ist mit der gefundenen Ausdehnung und demgemäss $a_w = \text{konst.}$ zu setzen wäre¹⁰³⁰⁾. Andererseits findet *van der Waals*¹⁰³¹⁾ $\frac{dv_{liq}}{\beta_{Tliq}} = - \frac{dv_{vap}}{\beta_{Tvap}}$, und weil sich diese Beziehung aus $\frac{f(T)}{v^2}$ als Kohäsionsdruck ergibt, dürfte im Flüssigkeitszustand die Einführung der Zustandsgleichung des Moleküls in die weiter unveränderte Hauptzustandsgleichung den Tatsachen am besten entsprechen. Aus diesem Gesichtspunkt lässt sich auch die von *Tumlirz*¹⁰³²⁾ gefundene überra-

1894, p. 164, sind mit den von uns angestellten nicht in Zusammenhang zu bringen. *Luther*, ZS. physik. Chemie 12 (1893), p. 524, sucht die *Mendelejeff'sche* Formel mit der Gl. (51) in Beziehung zu bringen. *Konowalow*, J. der Russ. phys. chem. Ges. (8) 18 (1887), p. 395 (zitirt nach dem Ref. Beibl.), benutzt zur Ableitung dieser Formel die *de Heen'sche* Hypothese, dass die (innere und äussere) Ausdehnungsarbeit unabhängig von der Temperatur sei.

Dies alles sind scheinbare theoretische Ableitungen, in denen empirische Beziehungen in ein theoretisches Kleid eingeführt werden.

1028) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903.

1029) Gesetze für dieselbe bei *E. H. Amagat*, Rapp. Congr. Intern. Paris 1900, 1, p. 551.

1030) Die *Clausius'sche* Annahme θ_C betreffend [Gl. (81)] würde wohl noch grössere Abweichungen ergeben.

1031) *J. D. van der Waals*, Arch. Néerl. (2) 5 (1902), p. 407.

1032) *O. Tumlirz*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 109 (1900), p. 837, 110 (1901), p. 437.

schende Bestätigung für den Flüssigkeitszustand von $(p + K_T)$ $(v - b_{wlim}) = RT$, bei welcher in der Hauptzustandsgleichung von *van der Waals* $\frac{a_w}{v^2}$ durch $K_T = f(T)$ ersetzt ist und b_{wlim} das den darzustellenden Kompressibilitätsbeobachtungen entlehnte Limitvolumen (Nr. 39b, mit T nur sehr wenig veränderlich) wäre, erklären, und folgt unmittelbar, dass diese Beziehung nur in einem beschränkten Gebiet (vergl. die Beobachtungen von *Amagat* Nr. 36, vergl. auch Nr. 45a) gültig ist.

g) Die ausführlichen und genau erforschten Volumbeziehungen, insbesondere dass *Kopp'sche* Gesetz¹⁰³³) (vergl. Nr. 30g), welche auf korrespondierende Zustände¹⁰³⁴), wo möglich mit Berücksichtigung von Deviationsfunktionen (Nr. 38) umzurechnen wären¹⁰³⁵), fallen als Studium der individuellen Parameter ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

h) *Van der Waals*¹⁰³⁶) leitet aus der Hauptzustandsgleichung, Gl. (6), mit konstanten a_w , b_w , R_w , indem für den Flüssigkeitszustand p gegen K_w (Nr. 18a) vernachlässigt und $v - b_w$ durch v ersetzt wird, für denselben die angenäherte Gleichung

$$K_w^2 v \beta_T = RT \quad (161)$$

Für hohe Drucke vergl. auch *G. Tammann*, Fussn. 420. Für die Zustandsgleichung im Gaszustand vergl. Fussn. 548.

1033) Vergl. *Ostwald* [a] p. 356 u. f., *Young*, Fussn. 992. Auch *G. le Bas*, Phil. Mag. (6) 14 (1907), p. 324.

1034) Als solcher kommt zunächst der kritische Zustand in Betracht. Vergl. die Regelmässigkeiten in den nach der Formel in Fussn. 1003 berechneten Werten von ρ_k : *Mathias* [c].

1035) *Van der Waals* [a] p. 150 weist schon darauf hin, dass man für die Vergleichung verschiedener Stoffe statt den gewöhnlich zu Grunde gelegten Siedepunkt besser gleichem reduziertem Druck entsprechende Temperaturen nehmen würde. Es geht so z. B. die von *Groshans*, Ann. Phys. Chem. 6 (1879), p. 119, angegebene, für bestimmte Gruppen von Stoffen [nämlich nach Gl. (20) wenn $\rho_k = \rho'_k$] gültige Beziehung $\frac{\rho_{liq} \ p=1}{\rho'_{liq} \ p=1} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{T'_{koex \ p=1}}{T_{koex \ p=1}}$ über in eine dem Korrespondenzgesetz entsprechende. Ebenso die von *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 385, mit $\rho_{koex \ p=1} = 0,659$ (vergl. Fussn. 1026) gefundene Beziehung $v_{liq}^{-1} \ p=1 = 2,67$. Vergl. auch *G. Ter Gazarian*, J. chim. phys. 4 (1906), p. 140, 6 (1908), p. 492, 7 (1909), p. 273, wo die Glieder homologer Reihen, und *Paris C. R.* 153 (1911), p. 871, wo auch nicht homologen Reihen angehörende Stoffe bei gleichen Werten von $T_k - T$ untersucht werden. Für die Umrechnung der Volumina auf den absoluten Nullpunkt vergl. Nr. 89b.

1036) *J. D. van der Waals*. Diss. Leiden 1873, p. 99.

ab ¹⁰³⁷). Eine Gleichung dieser Form kann nach *Traube* (vergl. Nr. 74g) auch auf den Metallzustand angewendet werden ¹⁰³⁸).

87. Die Verdampfungswärme. a) Die Verdampfungswärme ¹⁰³⁹) kann

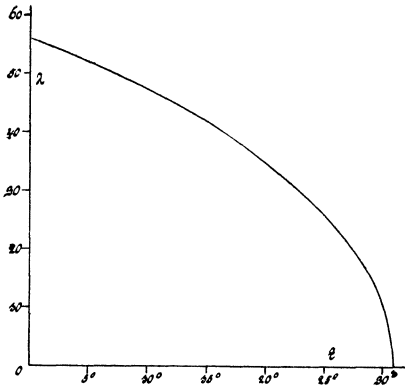


Fig. 76.

im *s, v-* oder im *u, s-*Diagramm der Konnodale, wenn bei den verschiedenen Temperaturen die Konnoden angegeben sind (Fig. 37 und 38), sofort abgelesen werden ¹⁰⁴⁰). Fig 76 stellt die Abhängigkeit derselben von *T* für einen normalen Stoff dar ¹⁰⁴¹) ¹⁰⁴²).

Regnault ¹⁰⁴³) fasste seine Beobachtungsergebnisse in Formeln der Art

$$\lambda = \lambda_0 + l_1 t + l_2 t^2 \quad (162)$$

1037) Vergl. auch *W. C. Röntgen* und *J. Schneider*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 213.

1038) Die Konstante der *Traube*'schen Gl. (125) ist aber etwa dreimal so gross, als Gl. (161) entspricht.

1039) Wenn genügend genaue Messungen dieser Grösse nicht vorliegen, wird dieselbe meistens mittels der *Clapeyron-Clausius*'schen Gleichung, Gl. (107), aus Messungen von p_{koex} , v_{vap} und v_{liq} abgeleitet. Für viele Fälle kann beim Siedepunkt Gl. (107) genügend genau durch $\lambda = RT^2 \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}$ ersetzt werden. *Nernst* [c] p. 64 integriert dieselbe zwischen zwei nicht viel verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 , indem er dabei λ konst. ansetzt, zu $\lambda = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_{\text{koex}_2}}{p_{\text{koex}_1}}$.

Für die Bedeutung der Messungen von λ bei tiefen Temperaturen für die Festlegung der absoluten Temperaturskala vergl. Nr. 82a.

1040) Vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 569, und Fussn. 699.

1041) *E. Mathias* [a] für CO_2 entlehnt.

1042) Den Einfluss von Oberflächenkrümmung auf Verdampfungswärme: *Houllé*, J. de phys. (3) 5 (1896), p. 159, von elektrischer Ladung: *Fontaine*, J. de phys. (3) 6 (1897), p. 16.

1043) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. 21 (1847), p. 635, 26 (1862), p. 761, 37 II (1870), p. 925, Ann. chim. phys. (4) 24 (1871), p. 375. Vergl. *E. Mathias* [a].

Regnault beobachtete direkt die Gesamtwärme des Dampfes $\int_0^t \gamma_{\text{liq}} dt + \lambda$ und

brauchte also zur Ableitung von λ die Kenntnis von γ_{liq} , die seinerzeit nicht einwandfrei war, vergl. besonders auch *J. Bosscha*, Amsterdam Akad. Versl. April 1893. Seine Beobachtungen sind später wiederholt durch genauere Formeln als die von *Regnault* selbst gegebenen dargestellt. So für Wasser von *Starkweather*, Amer.

zusammen ¹⁰⁴⁴). Die Tatsache ¹⁰⁴⁵), dass bei T_k ausser $\lambda = 0$ auch $\frac{d\lambda}{dT} = -\infty$, wurde berücksichtigt in der Formel von *Cailletet* und *Mathias* ¹⁰⁴⁶)

$$\lambda^2 = l_1 (T_k - T) - l_2 (T_k - T)^2. \quad (163)$$

Diese Formel ist jedoch von den Autoren nur für höhere reduzierte Temperaturen bestimmt, auf niedrige T extrapoliert würde dieselbe z. B. für CO_2 ein Maximum geben. Letzterem Verlauf widerspricht, dass *Kuenen* und *Robson* ¹⁰⁴⁷) nicht nur kein Maximum ¹⁰⁴⁸), sondern sogar bei niedrigen Temperaturen wieder ein stärkeres nach oben Wenden der Kurve fanden.

Die von *Thiesen* ¹⁰⁴⁹) aufgestellte Gleichung

$$\lambda = l (T_k - T)^{1/3} \quad (164)$$

kann als erstes Glied in der Entwicklung in der Umgebung von T_k aus Gl. (156) abgeleitet werden ¹⁰⁵⁰).

J. of Sc. (4) 7 (1899), p. 13 [vergl. auch Fussn. 1049 und *Arthur W. Smith*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 144].

1044) Für mittlere Temperaturen ist (vergl. Fig. 76) über ein ziemlich ausgedehntes Temperaturgebiet λ als linear von T abhängig zu betrachten, vergl. Fussn. 1019. *O. Pilling*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 162 fand über ein beschränktes Temperaturgebiet $\lambda T^{1/2} = \text{konst.}$

1045) Dieselbe folgt nach Gl. (107) aus der entsprechenden Eigenschaft von $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$, die (vergl. Nr. 24 und 86b) genügend begründet ist, wodurch die Einwände von *Traube*, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 548, 8 (1902), p. 267, Physik. ZS. 4 (1902), p. 569, vergl. auch *Mathias*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 733, Paris C. R. 140 (1905), p. 1174, hinfällig werden.

1046) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549, (2) 6 (1887), p. 414, Paris C. R. 102 (1886), p. 1202, 104 (1887), p. 1563. Die Entwicklung von $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$ nach Potenzen von $(T_k - T)^{1/2}$ (vergl. Fussn. 1013) gibt in die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung eingeführt eine Entwicklung von λ ebenfalls nach Potenzen von $(T_k - T)^{1/2}$.

1047) *J. P. Kuenen* und *W. G. Robson*. Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622.

1048) Dagegen kann bei Stoffen, die im Flüssigkeitszustand mehr als im Dampfzustand assoziiert sind (vergl. Nr. 35c), weil bei denselben die Dissoziationswärme in die Verdampfungswärme eingeht, vergl. *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 38, ein Maximum auftreten: *W. Ramsay* und *S. Young*, J. chem. soc. 49 (1886), p. 790 für Essigsäure (vergl. Fussn. 1054), *K. Tsuruta*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 435 für HCl. Vergl. Fussn. 382. Vergl. auch c.

1049) *M. Thiesen*. Verh. d. physik. Ges. Berlin 16 (1897), p. 80. Nach Gl. (20) ist $l_M T_k^{-2/3}$ für korrespondierende Stoffe gleich, und zwar findet *Thiesen* dafür 20. Für Wasser vergl. auch *F. Henning*, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 849.

1050) *H. Crompton*, London Proc. Chem. Soc. 17 (1901), p. 61, findet annäherend $\lambda = 2 RT \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$ (vergl. Fussn. 460); *Mills*, J. phys. chem. 8 (1904), p. 593,

b) Die *Trouton'sche Regel*¹⁰⁵¹⁾ $\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = \text{konst.}$ für verschie-

dene, dementsprechend in Gruppen zu ordnende Stoffe, ist als aus dem Korrespondenzgesetz Gl. (20), vergl. Fussn. 256, hervorgehend anzusehen, wenn man mit *Guldberg*¹⁰⁵²⁾ annimmt, dass der Einfluss des Unterschieds der Siedetemperaturen von korrespondierenden Temperaturen zu vernachlässigen ist, was nur der Fall sein wird, wenn die kritischen Drucke nicht zu verschieden sind.

*Nernst*¹⁰⁵³⁾ findet die *Trouton'sche* Konstante regelmässig mit der Siedetemperatur variierend und gibt als *revidierte Regel von Trouton*:

$$\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = 9,5 \log T_{\text{koex } p=1} - 0,007 T_{\text{koex } p=1}. \quad (165)$$

prüft diese Beziehung, findet bei niedrigen t aber beträchtliche Abweichungen (vergl. Fussn. 1062). *W. C. McC. Lewis*, *Phil. Mag.* (6) 22 (1911), p. 268, prüft die Beziehung $\lambda = T \alpha_{\text{pliq}/\rho_{\text{liq}}} \beta_{\text{Tliq}}$ für verschiedene nicht assoziierte Stoffe.

1051) *F. Trouton*, *Phil. Mag.* (5) 18 (1884), p. 54. Geprüft von *R. Schiff*, *Liebig's Ann.* 234 (1886), p. 338, *Miss D. Marshall* und *W. Ramsay*, *Phil. Mag.* (5) 41 (1896), p. 38, *D. Marshall*, *Paris C. R.* 122 (1896), p. 1333, *I. Traube*, *Berlin Ber.* 30 (1897), p. 265, 31 (1898), p. 1562, *L. Kahlenberg*, *J. phys. chem.* 5 (1901), p. 215, 284, *W. Kurbatoff*, *Chemiker Ztg.* 26 (1902), p. 780, *J. d. russ. phys. chem. Ges.* 35 (1903), p. 319 (referiert *Chem. Zentralbl.* 1903, 2, p. 323), *ZS. physik. Chem.* 43 (1903), p. 104, *J. Campbell Brown*, *J. chem. soc.* 83 (1903), p. 987, 87 (1905), p. 265, 89 (1906), p. 311, und besonders von *W. Louguinine*, *Paris C. R.* 119 (1894), p. 601, 645, 121 (1895), p. 556, 128 (1899), p. 366, 132 (1901), p. 88, *Ann. chim. phys.* (7) 7 (1896), p. 251, (7) 13 (1898), p. 289, (7) 26 (1902), p. 228, (7) 27 (1902), p. 105, und von *C. E. Linebarger*, *Amer. J. of Sc.* (3) 49 (1895), p. 380: Mittelwert der *Trouton'schen* Konstante 20,7; höhere Werte bei Alkoholen, Wasser, Azeton werden Dissoziation während der Verdampfung zugeschrieben, niedrige Werte bei Ameisensäure, Essigsäure einem Assoziationszustande, der bei der Verdampfung sich nicht überwiegend ändert, und der sich auch durch abnorme Dampfdichte zeigt. Es gehen im Allgemeinen mit diesen Abweichungen solche vom Temperaturkoeffizienten des Diameters (Nr. 85) und der molekularen Oberflächenenergie (Nr. 87b) zusammen, vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38, *Louguinine*, l. c. Für eine Ausdehnung auf Dissoziationswärme vergl. *H. le Chatelier*, *Paris C. R.* 104 (1887), p. 356, *C. Matignon*, *Paris C. R.* 128 (1899), p. 103, *de Forcrand*, *Paris C. R.* 132 (1901), p. 879, *A. Bouzat*, *Ann. chim. phys.* (8) 4 (1905), p. 145, vergl. dazu *Nernst*, Fussn. 973. Vergl. auch *A. Findlay*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 28. *G. Ter Gazarian*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 871, 1071, vergleicht die Verdampfungswärmen verschiedener Stoffe bei gleichen Werten von $T_k - T$.

1052) *C. M. Guldberg*, *ZS. physik. Chem.* 5 (1890), p. 374.

1053) *W. Nernst* [c] p. 279. Vergl. auch *E. C. Bingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), p. 723. Eine andre Beziehung, in der p_k und T_k des Stoffes eingehen, gibt *I. W. Cederberg*, *ZS. physik. Chem.* 77 (1911), p. 498.

In soweit der Einfluss des Unterschiedes von $T_{\text{koex } p=1}$ von übereinstimmenden Temperaturen auf den Wert von λ vernachlässigt werden kann und $T_{\text{koex } p=1}$ also als übereinstimmende Temperaturen anzusehen sind ¹⁰⁵⁴), gibt dieses wieder eine Abweichung vom Korrespondenzgesetz, die als eine Funktion von T_k aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 65 und 34c).

Darzens ¹⁰⁵⁵) findet $\frac{\lambda_M}{T}$ gruppenweise annähernd als dieselbe Funktion von t , und zwar die entsprechende Kurve von T_k mit vertikaler Tangente einer Parabel ähnlich anfangend, bei etwa $t = 0,75$ einen Wendepunkt aufweisend und dann weiter sehr sanft nach oben gekrümmt ¹⁰⁵⁶) ¹⁰⁵⁷).

c) Wir haben die von *Nernst* für nicht zu hohen Werte von t in Beziehung zu seinem Wärmetheorem aufgestellte Formel für λ ihrer Bedeutung für die Dampfspannungsformel wegen schon in Nr. 83i behandelt. Nach derselben würde bei niedrigen Werten von T , und zwar solchen, bei denen γ_{kond} beträchtlich abgenommen hat (Nr. 74c), λ mit wachsendem T zunehmen und also ein Maximum von λ auftreten (vergl. a) ¹⁰⁵⁸).

d) Es setzt sich λ aus der inneren Verdampfungswärme λ_1 und der äusseren Verdampfungsarbeit $\lambda_e = p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})$ zusammen. Letztere ist 0 bei T_k , erreicht ein Maximum, nach *van der Waals* für

1054) Sogar H_2 gibt für $t_{\text{koex } p=1}$ keinen sehr abweichenden Wert. Für H_2 ergeben die Messungen der Verdampfungswärme $\lambda_M/T_{\text{koex } p=1} = 11,0$: *W. H. Keesom*, Hand. Ned. Nat. en Geneesk. Congr. 1914, p. 181.

1055) *G. Darzens*, Paris C. R. 124 (1897), p. 610, vergl. Fussn. 256 und Fussn. 690. Vergl. auch Nr. 65. Die von *Linebarger* ¹⁰⁵¹) geprüfte *le Chatelier'sche*

Formel $\frac{\lambda_M}{T} + 2 \log p_{\text{koex}} = \text{konst}$ für verschiedene Stoffe und bei verschiedenen Temperaturen, entspricht nur der Korrespondenz wenn p_k nicht zuviel verschieden ist. Ebenso die *Ramsay-* und *Young'schen* [Phil. Mag. (5) 20 (1885), p. 515, 21 (1886), p. 33, 135, 22 (1886), p. 33] Beziehungen: $\frac{\lambda_M}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$ beim Siedepunkt =

konst., welche dann dem *van der Waals'schen* Satze $\frac{\lambda_M}{p(v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})} = f(t)$ entspricht, und $\left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_1} : \left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_2} = \text{konst.}$ für verschiedene Stoffe bei denselben p_1 und p_2 . Vergl. auch *S. A. Moss*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 453.

1056) Die grösseren Divergenzen beim Annähern an den Schmelzpunkt wären der Assoziation zuzuschreiben.

1057) *D. Tyver*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 522, prüft die Beziehung $\lambda_M v_{\text{liq}}^{-1/3} = \text{konst.}$ für verschiedene Stoffe beim Siedepunkt.

1058) Eine Andeutung für dieses Verhalten liegt bei Helium vor.

934 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung. verschiedene Stoffe bei demselben t , und zwar 0,77 nach *Dieterici* ¹⁰⁵⁹), und kann von etwa $t = 0,5$ ab gleich RT gesetzt werden.

In der Beziehung

$$\lambda_i = A_B (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) \quad (166)$$

wurde von *Bakker* ¹⁰⁶⁰) und *Mathias* ¹⁰⁶⁴) A_B annäherend konstant gefunden. Es kann aber nach Nr. 47, 48, 49 nicht $A_B = a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$, wie folgen würde, wenn b_w und R_w unabhängig von T , $a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$ unabhängig von v wären, viel weniger $A_B = a_w$ [Gl. (13)] gesetzt werden (vergl. e) ¹⁰⁶²).

Eine der *Trouton*'schen Regel für die totale Verdampfungswärme analoge, für die innere Verdampfungswärme: $\frac{\lambda_{iM}}{T_{\text{koex}} p = 1} = \text{konst.}$ wurde ausgesprochen von *de Heen* ¹⁰⁶³) ¹⁰⁶⁴).

e) Die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w liefert Werte für λ_i , die etwa $\frac{2}{3}$ der wirklichen sind ¹⁰⁶⁵).

1059) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 6 (1901), p. 861. *S. Meyer*, Ann. d. Phys. (4) 7 (1902), p. 937, Wien. Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 305, und *P. Ritter*, Wien Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 1046, finden 0,70 aus der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w .

1060) *G. Bakker*, Fussn. 232, ZS. physik. Chem. 12 (1893), p. 670. Eine andre Beziehung vergl. *Mills*, Fussn. 542. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 14 (1904), p. 307, fand angenähert über ein beschränktes Temperaturgebiet $\lambda_i: (\rho_{\text{liq}}^2 - \rho_{\text{vap}}^2) = \text{konst.}$ Vergl. auch *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 665 und *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. *W. Steinhau*, Diss. Kiel 1910, findet $\lambda_i = A_s (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) + B_s (T_k - T)$.

1064) *E. Mathias* [a]. Vergl. auch *A. Schukarew*, Fussn. 699.

1062) *Dieterici*, Fussn. 1040, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 220, findet $\lambda_i = c RT \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$, wo c nach dem Korrespondenzgesetz für verschiedene Stoffe gleich ist.

Derselbe bringt in letztgenannter Arbeit c mit K_{4d} (Nr. 41) und der *Dieterici*'schen Beziehung Fussn. 460 in Verbindung. Vergl. auch *A. Richter*, Diss. Rostock 1908, *J. E. Mills*, J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), p. 1099; Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 84.

1063) *P. de Heen*. Bull. Acad. des Sc. Belgique (3) 9 (1885), p. 281. Vergl. auch *Pagliani*, Atti della R. Ac. dei Lincei (5) 3 (1894), p. 69.

1064) Für die *Stefan*'sche Theorie vergl. *J. P. Kuenen* [c] p. 124.

1065) *G. N. Lewis*, ZS. physik. Chem. 32 (1900), p. 364. *I. Traube*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 267, vergl. Fussn. 237. *W. Nernst* [c] p. 242. Vergl. auch *D. Konowaloff*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 39. *A. Batschinsky*, ZS. physik. Chem. 43 (1903), p. 369, geht aus von der *Clausius*'schen Modifikation Gl. (81), *W. Sutherland*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211, 40 (1895), p. 1, 46 (1898), p. 345, von seiner eigenen, Nr. 51b.

Van der Waals¹⁰⁶⁶) zeigt, dass die Annahme $a_w = f(T)$ allein, und ebenso $b_w = f(T)$ allein keine Verbesserung geben. Aus der Tatsache, dass die Einführung der Zustandsgleichung des Moleküls (Nr. 43) in die Hauptzustandsgleichung für $t < 0,6$ annähernd richtige Werte für p_{koex} gibt (Nr. 83^f), kann man schliessen, dass für $t < 0,6$ auch die Verdampfungswärme durch die in dieser Weise erweiterte Zustandsgleichung annähernd richtig wiedergegeben wird.

88. Die spezifischen Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. a) Mathias [d] fand bei seiner vollständigen kalorimetrischen Untersuchung (Bestimmung von λ , λ_i , γ_{liq} und γ_{vap})

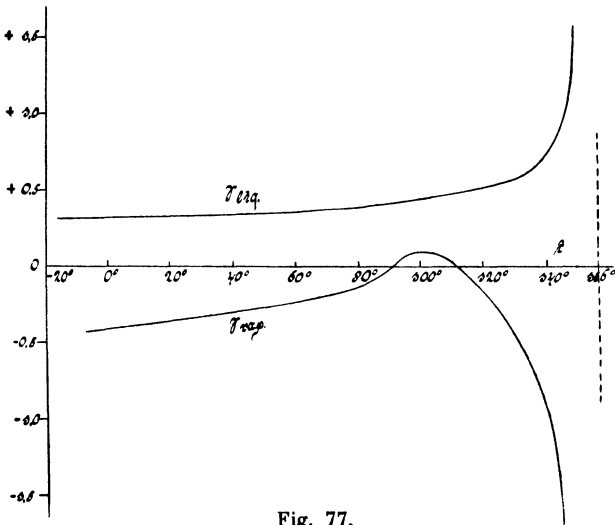


Fig. 77.

von SO_2 die in Fig. 77 dargestellte Abhängigkeit von γ_{liq} und γ_{vap} von T . Aus

$$\gamma_{sat} = \gamma_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{d v_{sat}}{dT} \quad (167)$$

(γ_{sat} bzw. $v_{sat} = \gamma$ bzw. v für gesättigte Flüssigkeit oder Dampf) ergibt sich sogleich $\gamma_{liq} = \infty$ bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁷), ebenso $\gamma_{vap} = -\infty$

1066) J. D. van der Waals [d] p. 76 u. f.

1067) Bewiesen von Raveau, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461. Vergl. P. Duhem, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 470. Vergl. auch H. Monnory, J. de phys. (4) 5 (1906), p. 421.

bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁷), und zwar ist $\lim \gamma_{\text{vap}}/\gamma_{\text{liq}} = -1$ bei $T = T_k$ ¹⁰⁶⁸). Es ist stets $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}} > 0$, und zwar ist, wie *Mathias* [a] tatsächlich fand, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (139) entsprechend, $(\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}}) T = \text{konst.}$ in dem Gebiet, wo in Gl. (162) $l_2 = 0$ gesetzt werden kann. Bei den tiefen Temperaturen, bei denen der Flüssigkeitszustand in den glasig-amorphen Zustand übergeht, wird γ_{liq} sich der spezifischen Wärme (mit genügender Annäherung γ_v) dieses Zustandes (Nr. 74e) kontinuierlich anschliessen müssen.

b) Die in Fig. 77 dargestellten Kurven, wenn in übereinstimmendem Maassstabe gezeichnet, verschieben sich nach dem Korrespondenzgesetz, und wenn von der verschiedenen Abhängigkeit von x_A von der Temperatur (Nr. 55, 56) abgesehen wird, für verschiedene Werte von x_A einfach in vertikalem Sinn; es gehen so die verschiedenen Fälle, die Nr. 64b diskutiert wurden, in einander über.

c) Wie besonders *van der Waals* ¹⁰⁶⁹) klar machte, bedingt das, wie derselbe zeigte, eng mit dem Wert von x zusammenhängende Zeichen von γ_{vap} , ob die Isentrope mit wachsendem v in das heterogene Gebiet hineingeht oder nicht (vergl. Fig. 37). Die Ableitung der verschiedenen Fälle aus der für verschiedene Werte von x_A verschiedenen

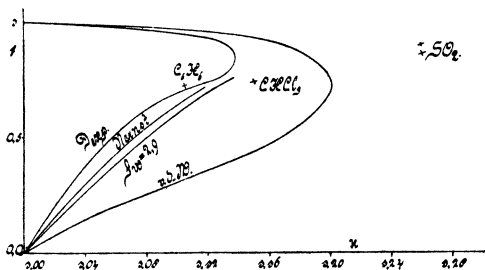


Fig. 78.

SO₂

Form der Konnodale haben wir in Nr. 64b gegeben. Von den zwei möglichen Umkehrpunkten des Zeichens von γ_{vap} (Nr. 64b) wurden für CHCl_3 und C_6H_6 diejenigen, welche den niedrigeren Temperaturen entsprechen, durch *Cazin* ¹⁰⁷⁰) experimentell ge-

funden. Beide durch *Mathias* ⁷⁰²) für SO_2 (Fig. 77). Fig. 78 gibt für die verschiedenen Werte von x_A die Werte von t für die Umkehrpunkte, und zwar sind die experimentellen Punkte für SO_2 , CHCl_3 , C_6H_6 durch \times angegeben ¹⁰⁷¹). Die Kurve D_{exp} ist den auf die Bestim-

1068) *Raveau* Fussn. 1067, vergl. *Duhem* Fussn. 1067. Vergl. auch *J. J. van Laar*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721.

1069) *J. D. van der Waals*, Amsterd. Akad. Versl. en Meded. (2) 12 (1878), p. 169, [d] p. 71, 72. Vergl. auch *Raveau* Fussn. 1067.

1070) *Cazin*, Paris C. R. 62 (1866), p. 56. Ann. chim. phys. (4) 14 (1868), p. 374.

1071) Es sind immerhin die Werte von x_A nicht sehr sicher.

89. Der isentrop. Prozess. Die adiab. Expansion ohne äuss. Arbeitsleistung. 937

mungen von *Dieterici* ¹⁰⁷²⁾ fussenden Rechnungen *Dalton's* ¹⁰⁷³⁾ entlehnt, die Kurve *v. d. W.* der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w (Nr. 64b) ¹⁰⁷⁴⁾.

Man findet bei solchen Werten von t , bei denen der Dampf sich im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) befindet:

$$\gamma_{\text{vap}} = \gamma_{pA} - RT \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}, \quad (168)$$

den Umkehrpunkt bei diesen Werten von T also bei

$$\frac{x_A}{x_A - 1} = \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}. \quad (169)$$

Kamerlingh Onnes ⁶⁹⁶⁾ benutzte bei seiner in dieser Art geführten Berechnung dieser Umkehrpunkte die aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w abgeleitete Dampfspannungsformel Gl. (12) mit $f_{wh} = 1,5$ (Nr. 83c); dieselben werden sich bis etwa $t = 0,5$ der Kurve *v. d. W.* in Fig. 78 anschliessen. Dargestellt sind noch die Kurve $f_w = 2,9$, die mit Gl. (12) und dem experimentellen Wert $f_{we} = 2,9$ berechnet ist, und die sich aus der *Nernst'schen* Dampfspannungsformel Gl. (146) ergebende Kurve *Nernst*.

Für höhere Werte von x_A bleibt also in Fig. 77 die γ_{vap} -Kurve ganz unterhalb der T -Achse ¹⁰⁷⁵⁾ ¹⁰⁷⁶⁾.

C. Die adiabatischen Prozesse.

89. Der isentropische Prozess. Die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung. α) Wir wollen schliesslich noch die Beziehung der bei der Untersuchung der adiabatischen Prozesse zu erhaltenden Ergebnisse zu dem Studium der Zustandsgleichung erörtern. *Van der Waals* ¹⁰⁷⁷⁾ leitete für den reversiblen adiabatischen oder isentropischen

1072) *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154.

1073) *J. P. Dalton*, Fussn. 704. Die, nicht mit dem Korrespondenzgesetz zusammenfallende, *Dalton'sche* Annahme über γ_v/γ_{vA} wird das Resultat wohl nicht überwiegend beeinflusst haben.

1074) Ebenfalls nach Rechnungen *Dalton's*, Fussn. 1073.

1075) Fig. 78 beleuchtet auch deutlich, dass die Umkehrpunkte für γ_{vap} für Stoffe mit verschiedenen Werten von x_A bei verschiedenen Werten von t gefunden werden, entgegen der Annahme *Natanson's* [ZS. physik. Chem. 17 (1895), p. 267].

1076) Für die Zeichnung und Diskussion der isopychrischen ¹⁵²⁾ γ -Kurven siehe *E. Mathias*, J. de phys. (4) 7 (1908), p. 618, 8 (1909), p. 888.

1077) *J. D. van der Waals* [a] p. 131, [d] p. 44.

Prozess aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w und $\kappa_A = \text{konst.}$ die Gleichung

$$\left(p + \frac{a_w}{v^2}\right) \left(v - b_w\right)^{\kappa_A} = \text{konst.} \quad (170)$$

ab, die für den *Avogadro'schen* Zustand in die *Poisson'sche* ¹⁰⁷⁸⁾ Gleichung

$$p v^{\kappa_A} = \text{konst.} \quad (171)$$

[Enc. V 3. Art. *Bryan*, Gl. (112)] übergeht. Letztere gibt für die verschiedenen Werte von κ_A ein System von Polytropen (Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 5).

Perman, *Ramsay* und *Rose-Innes* ¹⁰⁷⁹⁾ fanden in empirischer Weise aus ihren Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit in Ätherdampf und mit Gl. (51) für die Gleichung der Isentrope·

$$p v^{11/9} = k_s - \frac{B_s}{v^{4/9}} + \frac{C_s}{v^{10/9}} + \frac{D_s}{v^{16/9}}, \quad (172)$$

in der B_s u. s. w. Konstanten sind und k_s ein die verschiedenen Isentropen charakterisirender Parameter ist. Es wäre diese Gleichung unter Heranziehung der thermischen Zustandsgleichung zur Ableitung der kalorischen Grundgleichung zu verwenden. Eine derartige Anwendung macht *Worthing* ¹⁰⁸⁰⁾, indem er aus Messungen der Druckänderung bei isentropischer Expansion oder Kompression von CO_2 , dabei die entsprechende isothermische Druckänderung der empirischen Zustandsgleichung Gl. (31) entlehnend, mittels Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (75) κ ableitet (vergl. Fussn. 368 und 637).

b) Die Bestimmungen der Temperaturänderung bei isentropischer Expansion von Flüssigkeiten ¹⁰⁸¹⁾ haben zur Kontrollirung der Zustandsgleichung noch keine Anwendung gefunden.

1078) *Poisson*. Ann. chim. phys. 23 (1823), p. 1. *G. Moreau*, Paris C. R. 133 (1901), p. 732, benutzte zur Ableitung der Gleichung der Isentrope die *Mallard-* und *le Chatelier'schen* Resultate für γ_v (Nr. 55c β) und setzte $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$, durch den letzten Ansatz in das Gebiet der Dissoziation bei höheren Temperaturen ⁶²⁹⁾ vordringend.

1079) *E. P. Perman*, *W. Ramsay* und *J. Rose-Innes*. London Phil. Trans. A 189 (1897), p. 167.

1080) *A. G. Worthing*. Phys. Rev. 32 (1911), p. 243, 33 (1911), p. 217.

1081) *J. P. Joule*, London Phil. Trans. 149 (1859), p. 133. *H. G. Creelman* und *J. Crocket*, Edinb. Proc. Roy. Soc. 13 (1885), p. 341. *C. I. Burton* und *W. Marshall*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1891), p. 130. Vergl. auch die Bestimmungen von *Perman*, *Ramsay* und *Rose-Innes* ¹⁰⁷⁹⁾ an flüssigem Äthyläther.

c) Es ist das S, V -Diagramm, wenn darin die Konnodale mit den Isophasen (Fig. 37), und im homogenen Gebiet das Netz der Isothermen und Isobaren verzeichnet sind, besonders geeignet zur Darstellung, wie die Isentropen in das heterogene Gebiet eintreten und verlaufen¹⁰⁸²⁾. Diese Verhältnisse sind von besondrer Wichtigkeit für die Frage, ob und von welchem Druck ausgehend bei einer gegebenen Temperatur durch adiabatische Expansion die Verflüssigung früher permanent genannter Gase (Nr. 20) möglich ist. Man muss hierbei achten auf die seitens der Wände des Gefässes, in dem sich das expandirende Gas befindet, zugeführte Wärme, welche eine Ablenkung der den Prozess vorstellenden Linie von der Isentrope nach der Seite der $+S$ bedingt. Diese kann so weit gehen, dass es gar nicht zum Schneiden mit der Grenzlinie kommt¹⁰⁸³⁾.

Die Frage, ob bei isentropischer Expansion eines Gemenges von Flüssigkeit und Dampf Kondensation oder Verdampfung eintritt, wird durch die Art der Durchschneidung von Isentrope und Isopsychre¹⁰⁸⁴⁾ beantwortet¹⁰⁸⁴⁾. Nach *Natanson*¹⁰⁸⁴⁾ nennt man *neutrale Kurve* (zur Unterscheidung von den Nr. 72b eingeführten kann man hinzufügen: für die isentropische Expansion eines Gemenges von Dampf und Flüssigkeit) den Ort der Berührungspunkte von Isentropen und Isopsychren, wo also eine elementare isentropische Expansion isopsychrisch vorgeht.

d) *Gay-Lussac*¹⁰⁸⁵⁾ und *Joule*¹⁰⁸⁶⁾ schlossen aus ihren Versuchen, dass beim Überströmen von Gas aus einem Gefäss in einen mit demselben verbundenen leeren Raum, der Wärmeverlust des im Gefäss übrig bleibenden Gases gleich der Wärmeentwicklung in dem

1082) Ein Beispiel der Behandlung für ein Gemisch (Luft mit Wasser) und Darstellung in einem $\log p, \log T$ -Diagramm: *H. Hertz*, Meteorol. ZS. 1 (1884), p. 421, Gesammelte Werke I, p. 320, vergl. *W. Voigt*, Thermodynamik II, Leipzig 1904, p. 92.

1083) Diese Ablenkung erklärt, dass der Versuch von *Olszewski*, Fussn. 212, sowie der mit grösserer Weite des Expansionsrohres bei geringerem Drucke ange stellte ähnliche von *Kamerlingh Onnes*, Fussn. 213, durch adiabatische Expansion das He zu verflüssigen, erfolglos waren.

1084) *Raveau*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461. Weiter *L. Natanson*, ZS. physik. Chem. 17 (1895), p. 267, *E. Mathias*, I. de phys. (3) 7 (1898), p. 397, (4) 7 (1908), p. 618.

1085) *Gay-Lussac*, Mém. d'Arcueil 1 (1807), wieder abgedruckt in *Mach*, Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896, p. 461.

1086) *J. P. Joule*. Phil. Mag. (3) 26 (1845), p. 369.

in den leeren Raum hineinströmenden Gas ist (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 65). Hieraus würde folgen, dass die Expansion ohne äussere Arbeitsleistung zugleich isothermisch und adiabatisch geführt werden könnte. *Cazin*¹⁰⁸⁷), der dieselbe adiabatisch leitete¹⁰⁸⁸), fand aber für CO₂ eine Temperaturerniedrigung, die er mit der *Rankine*'schen Zustandsgleichung⁵⁴³) und den *Regnault*'schen Kompressibilitäts- und Ausdehnungsbestimmungen in ziemlicher Übereinstimmung fand. Rechnungen über die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung (*freie Expansion*) auf Grund der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) gab *Worthing*¹⁰⁸⁹), dabei für Luft experimentelle Werte von κ nach *Koch*⁶⁰⁷), für CO₂ von ihm selbst bestimmte (vergl. α) benutzend. Besonders aber ist die Expansion mit äusserer Arbeitsleistung, wie der adiabatisch isenthalpische Prozess, der *Joule-Kelvin*-Prozess (vergl. Nr. 64c), zur Prüfung der Zustandsgleichung herangezogen. Wir gehen auf diesen in Nr. 90 weiter ein.

90. **Der Joule-Kelvin-Prozess.** *a*) Nachdem *Gay-Lussac* und besonders *Joule* (Nr. 89d) eine Abhängigkeit der inneren Energie eines Gases von v nicht gefunden hatten (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22), wurde zur empfindlicheren Prüfung jener Abhängigkeit die isenthalpisch (Nr. 53b) adiabatische Expansion¹⁰⁹⁰) vorgeschlagen von *Kelvin*¹⁰⁹¹) und ausgeführt von *Joule* und demselben¹⁰⁹²) mit H₂, N₂, O₂, Luft, CO₂, zwischen 0° und 100° C und mit Anfangsdrucken bis zu 6 Atm. Ausser diesen Versuchen sind noch zu erwähnen die Messungen von *E. Natanson*¹⁰⁹³) und von *Kester*¹⁰⁹⁴)

1087) *A. Cazin*. Ann. chim. phys. (4) 19 (1870), p. 5.

1088) Indem er den Druckunterschied zwischen zwei mit einem Gas (H₂, CO₂, Luft) gefüllten Behältern sich adiabatisch ausgleichen liess, und den Enddruck beobachtete, gleich nachdem die Strömungsgeschwindigkeiten dissipirt waren.

1089) *A. G. Worthing*. Phys. Rev. 32 (1911), p. 245, 33 (1911), p. 217.

1090) *H. L. Callendar*, Phil. Mag. (6) 5 (1903), p. 50, nennt dieselbe im Gegensatz zu der adiabatischen reversiblen oder isentropischen "adiathermal".

1091) *W. Thomson*. Edinb. Trans. Roy. Soc. 20 (1853), p. 289.

1092) *J. P. Joule* und *W. Thomson*. Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; London Phil. Trans. 143 (1853), p. 357, 144 (1854), p. 321; Report B. A. 1861, Trans. of the Sections p. 83; London Phil. Trans. 152 (1862), p. 579.

1093) *E. Natanson*. Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502.

1094) *F. E. Kester*. Physik. ZS. b (1904), p. 44. Phys. Rev. 21 (1905), p. 260. Vergl. auch noch die Versuche von *W. A. D. Rudge*, Phil. Mag. (6) 18 (1909), p. 159, Cambridge Proc. Phil. Soc. 16, I (1911), p. 48.

mit CO_2 , die von *J. P. Dalton* ¹⁰⁹⁵) und von *Bradley* und *Hale* ¹⁰⁹⁶) mit Luft, von *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷) mit Luft und O_2 , die von *Hirn* ¹⁰⁹⁸), *Grindley* ¹⁰⁹⁹), *Griessmann* ¹¹⁰⁰), *Peake* ¹¹⁰¹) und *Dodge* ¹¹⁰²) mit H_2O ¹¹⁰³) ¹¹⁰⁴).

Die Versuche von *Olszewski* ¹¹⁰⁵) über die Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes (Nr. 64c) können nach den Ausführungen von *Hamilton Dickson* ⁷⁰⁷) ¹¹⁰⁶) und besonders den Experimenten *Dalton's* ¹¹⁰⁷) nicht einwandfrei als solche betrachtet werden.

Wegen der Anwendung des Joule-Kelvin-Prozesses in *Linde's* Methode (Nr. 20c) zur Verflüssigung von Gasen ¹¹⁰⁸) vergl. Nr. 20.

1095) *J. P. Dalton*. Leiden Comm. Nr. 109c (1909).

1096) *W. P. Bradley* und *G. F. Hale*. Phys. Rev. 29 (1909), p. 258. Bei diesen Versuchen wurde aber nicht bewiesen, dass die Expansion tatsächlich isenthalpisch vorging (vergl. Fussn. 1107).

1097) *E. Vogel*. München Sitz.-Ber. 1909, Abh. 1. Diss. München (Berlin) 1910. Vergl. auch *C. v. Linde*, Fussn. 1108.

1098) *G. A. Hirn*. Théorie mécanique de la chaleur, 2te Aufl. 1865, p. 179.

1099) *J. H. Grindley*. London Phil. Trans. A 194 (1900), p. 1.

1100) *A. Griessmann*. ZS. des Ver. d. Ingen. 47 (1903), p. 1852, 1880.

1101) *A. H. Peake*. London Proc. Roy. Soc. A 76 (1905), p. 185.

1102) *Dodge*. J. Amer. Soc. Mech. Eng. 28 (1907), p. 1265, 30 (1908), p. 1227.

1103) Bei diesen Versuchen wurde Wasserdampf durch Austreten aus einer engen Öffnung gedrosselt; an den Isenthalpen (vergl. aber Fussn. 1107) im p, T -Diagramm, den Drosselkurven, kann, wenn der Wert von \mathfrak{F}_{sp} für jede bekannt ist, durch $(\partial \mathfrak{F}_{sp} / \partial T)_p = \gamma_p$ letztere Grösse abgelesen werden (vergl. Fussn. 638). Falls man von einem Gemenge von Dampf und Wasser ausgeht, kann aus der Endtemperatur der anfängliche Wassergehalt abgeleitet werden: Drosselkalorimeter, *Osborne Reynolds*, Manchester Mem. and Proc. Litt. and Phil. Soc. 41 (1896) Nr. 3.

1104) *Regnault*, Mém. de l'Inst. 37 II, p. 579, Paris C. R. 69 (1869), p. 780, leitete die Expansion isotherm [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, Vorgang a, der neuerdings wieder von *E. Buckingham*, Phil. Mag. (6) 6 (1903), p. 518, empfohlen ist] und bekam nur nach Überwindung vieler Schwierigkeiten Resultate, die mit denen der isenthalpisch adiabatischen Expansion in Übereinstimmung sind, vergl. auch *E. Buckingham*, Nature 76 (1907), p. 493.

1105) *K. Olszewski*. Ann. d. Phys. (6) 7 (1902), p. 818. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 722.

1106) Vergl. auch *W. Peddie*, Edinb. Proc. Roy. Soc. 28 (1908), p. 394.

1107) Nachdem *Joule* und *Kelvin* mit Expansion durch eine enge Öffnung keine befriedigenden Resultate bekommen hatten, sahen sie einen Wattepropfen im Expansionsrohr vor. *J. P. Dalton* ¹⁰⁹⁶) zeigte, dass man unter gewissen Bedingungen auch mit einem Reduzirhahn den richtigen Joule-Kelvin-Effekt bekommen kann.

1108) Vergl. auch *C. v. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 132.

Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w ist es mit diesem *Linde*-Prozess noch möglich, von $T = 27/4 T_k$ ab zur Verflüssigung zu gelangen.

b) Aus den in *a* erwähnten Messungen geht tatsächlich eine Abhängigkeit der inneren Energie eines Gases von v hervor, wie dieselbe in der Abweichung der experimentellen Zustandsgleichung von der eines vollkommenen Gases (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22) zum Ausdruck kommt. Schon die *Joule-Kelvin*'schen Resultate ergaben dieses. Dieselben sind mancherseits zur Kontrollirung von Zustandsgleichungen herangezogen. So von *Joule* und *Kelvin* selbst (Fussn. 543, vergl. auch *Planck* ebenda), *van der Waals*¹¹⁰⁹), der mit seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w Übereinstimmung für Luft bei 17° C, weniger aber¹¹¹⁰) für 90° C und nicht für CO₂ fand, *Sutherland*¹¹¹¹), *L. Natanson*¹¹¹²) (vergl. Nr. 49b), *Bouty*¹¹¹³), *Schiller* (Nr. 48e), *Leduc* (vergl. Fussn. 1118), *Nakamura*¹¹¹⁴), *Bevan*¹¹¹⁵), *Porter*¹¹¹⁶)¹¹¹⁷). Der Ableitung einer für ein grosses p , T -Gebiet als gültig anzusetzenden Zustandsgleichung mittels des *Joule-Kelvin*-Effektes, der zur Kontrollirung zwar ein empfindliches Kriterium darstellt, steht zur Zeit die geringe Ausdehnung des experimentell erforschten p , T -Gebietes desselben entgegen.

c) Für die *differenzielle* isenthalpisch adiabatische Expansion, oder den differenziellen *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c) gilt die Gleichung

$$d T (\mathfrak{F}_{sp} = \text{konst.}) = - \frac{1}{\gamma_p} \left\{ v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} d p. \quad (173)$$

Wegen der Diskussion auf Grund der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w siehe Nr. 64c.

1109) *J. D. van der Waals* [a] p. 123.

1110) *Leduc* [b] p. 51 meint diese Beobachtung unrichtig.

1111) *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 22 (1886), p. 81

1112) *L. Natanson*, *Diss.* Dorpat 1887, p. 42.

1113) *E. Bouty*, *J. de phys.* (2) 8 (1889), p. 20, fand, dass sich für CO₂ die *Clausius*'sche Gl. (81) besser den *Joule-Kelvin*'schen Resultaten anschliesse als die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w . Wie auch *J. Rose-Innes*, *Phil. Mag.* (5) 48 (1899), p. 286, bemerkt, ist, entgegen der Meinung von *E. F. J. Love*, *Phil. Mag.* (5) 48 (1899), p. 106, $(\partial U/\partial v)_T$ nicht ohne weitere Daten aus $(\partial T/\partial p)_{\mathfrak{F}_{sp}}$ abzuleiten.

1114) *S. Nakamura*, *Referat J. de phys.* (4) 2 (1903), p. 704.

1115) *P. V. Bevan*, *Cambridge Proc. Phil. Soc.* 12 (1903), p. 127.

1116) *A. W. Porter*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 554.

1117) Für besondere Linien und Punkte des *Joule-Kelvin*-Effektes vergl. auch *D. Berthelot*, Nr. 48e.

In erster Annäherung ¹¹¹⁸⁾ für kleine p gibt die empirische Zustandsgleichung in der Form (128):

$$dT (\mathfrak{F}_{sp} = \text{konst.}) = \frac{1}{\gamma_{pA}} A T \frac{dB^{(p)}}{dT} dp. \quad (174)$$

Dabei ist, wie bei der weiteren Diskussion, Nr. 82a entsprechend, die *Avogadro*ska als mit der *Kelvinska* zusammenfallend angenommen ¹¹¹⁹⁾.

Aus Gl. (174) geht hervor, dass auch in dem *Avogadro*'schen Zustande $(\partial T/\partial p)\mathfrak{F}_{sp}$ nicht = 0 ist, ausser für einen solchen Wert von T , für den $dB^{(p)}/dT = 0$ oder nach Gl. (127):

$$B - T \frac{dB}{dT} = 0. \quad (175)$$

Die Inversionstemperatur des *Joule-Kelvin*-Effektes im *Avogadro*-schen Zustande ist also (für die Vorhersagung der Inversion für H_2 vergl. Nr. 62a) eine korrespondirende. Gl. (37) gibt für dieselbe $t = 4,8$ (vergl. für die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w Fussn. 706). *Dalton* ¹¹²⁰⁾ findet aus speziellen Virialkoeffizienten für H_2 , die den Isothermen von *Kamerlingh Onnes* und *Braak* ³⁵⁴⁾ angeschlossen sind, $t = 6,9$ ¹¹²¹⁾.

Aus Gl. (173) folgt, entsprechend dem in Nr. 62a für die Korrespondenz thermodynamischer Prozesse abgeleiteten Satze, unmittelbar, dass nur Gase mit gleichem κ_A für korrespondirende Druckänderungen auch korrespondirende Temperaturänderungen zeigen werden ¹¹²²⁾.

In zweiter Annäherung und nach p integriert, aber die auftretende Temperaturänderung noch so klein vorausgesetzt, dass die Virialkoeffizienten

1118) Rechnungen auf Grund seines \mathcal{A}_p (vergl. Fussn. 902 und Fussn. 916): *Leduc* [b] p. 47 u. f.

1119) Gl. (138) entsprechend ist die experimentelle Bestätigung von Gl. (174) als ein Kriterium für die Gültigkeit jener Annahme anzusehen (vergl. weiter Nr. 82a).

1120) *J. P. Dalton*. Leiden Comm. Nr. 109a (1909).

1121) Es zeigt sich hier wieder (vergl. z. B. Nr. 76b, und weiter Nr. 84c u. s. w., zuletzt Nr. 87b) die Abweichung zwischen H_2 einerseits und N_2 und O_2 andererseits in dem Unterschied zwischen der speziellen Zustandsgleichung für H_2 und der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37), die in diesem Gebiet vom Anschluss an O_2 und N_2 zu demjenigen an H_2 übergeht.

1122) Vergl. *E. Buckingham*, Fussn. 923, und auch *H. N. Davis*, *Phys. Rev.* 26 (1908), p. 407.

zienten und ihre Ableitungen sowie γ_{pA} dabei als konstant angesehen werden können, ist ¹¹²³⁾:

$$T_2 - T_1 (\mathfrak{S}_{sp} = \text{konst.}) = \frac{1}{\gamma_{pA}} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) (p_2 - p_1) + \frac{1}{2A\gamma_{pA}} \left\{ T \frac{dC}{dT} - 2C - \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) \left(2B - \frac{1}{\gamma_{pA}} T \frac{d^2B}{dT^2} \right) \right\} (p_2^2 - p_1^2). \quad (176)$$

Hiermit wäre z. B. die von *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷⁾ beobachtete Abhängigkeit des *Joule-Kelvin*-Effektes vom Druck zu vergleichen.

Für kleine p nach T^{-1} entwickelend kommt

$$T_2 - T_1 (\mathfrak{S}_{sp} = \text{konst.}) = - \frac{\alpha_A T_k}{\gamma_{pA} p_k} \left\{ b_1 + \frac{2b_2}{t} + \frac{3b_3}{t^2} + \frac{5b_4}{t^4} + \frac{7b_5}{t^6} \right\} (p_2 - p_1), \dots \dots \dots (177)$$

in der noch γ_{pA} als mit T relativ wenig veränderlich (Nr. 55 und 56) anzusehen ist. Diese Gleichung umfasst die Temperaturabhängigkeit $\alpha T^{-1} - \beta$, die *van der Waals* ¹¹⁰⁹⁾ (auch *Love*, Fussn. 1113) aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w ableitet (vergl. Nr. 44), sowie $\alpha T^{-2} - \beta$, die *Love* ¹¹¹³⁾ aus der *Clausius*'schen Gl. (81) ableitet, und den empirischen Ansatz von *Rose-Innes* ¹¹²⁴⁾ $\Sigma \frac{\alpha_n}{T^n}$ (vergl. Fussn. 507) ¹¹²⁵⁾.

Wegen der Verwendung des *Joule-Kelvin*-Effektes für die Ableitung der absoluten Temperaturskala vergl. Nr. 82a.

d) Wir wollen hiermit die Behandlung spezieller Zustände bzw. Zustandsgebiete und spezieller Prozesse sowie derer Verwertung für die Kenntnis der

1123) Vergl. die Formeln *Dalton*'s, Fussn. 1120, wobei Fussn. 360 zu beachten ist. In Gl. (176) ist auch die Änderung von γ_p mit p aufgenommen (vergl. Nr. 54c). Diese wirkt dahin, den Unterschieden zwischen der von *Dalton*, Fussn. 1095, beobachteten und der von ihm mittels der den Isothermen *Amagat*'s angeschlossenen individuellen Virialkoeffizienten berechneten Abkühlung für Luft bei den höheren Drucken noch einen kleinen Beitrag hinzuzufügen, wie auch aus Fig 19 unmittelbar hervorgeht. Vergl. auch die Rechnungen für den differenziellen *Joule-Kelvin*-Effekt auf Grund der in Nr. 89d erwähnten Daten von *Worthing* ¹⁰⁸⁹⁾.

1124) *J. Rose-Innes*, *Phil. Mag* (5) 45 (1898), p. 227, (6) 2 (1901), p. 130.

1125) Für den *Joule-Kelvin*-Effekt für Gemische vergl. *J. P. Joule* und *W. Thomson*, *London Phil. Trans.* 152 (1862), p. 579, *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 22 (1886), p. 81, *E. Bouty*, *J. de phys.* (2) 8 (1889), p. 20, sowie die Rechnungen *Witkowski*'s ⁷⁰⁷⁾ und die Bestimmungen von *Joule* und *Kelvin* ¹⁰⁹²⁾, *Dalton* ¹⁰⁹⁵⁾, *Bradley* und *Hale* ¹⁰⁹⁶⁾ und *E. Vogel* ¹⁰⁹⁷⁾ an Luft.

Zustandsgleichung abschliessen. Zunächst scheint eine Fortführung der in diesem Abschnitt behandelten Untersuchungen zu einer genaueren Kenntnis der empirischen Zustandsgleichung und zum Ausarbeiten der Bilder, die in Nr. **31** und **34** behandelt sind, führen zu können. Es werden durch dieselben jedenfalls wichtige Linien über die ganze Zustandsfläche festgelegt. Eine systematische Fortführung der in **A** behandelten Untersuchungen dürfte die Lösung verschiedener der in Nr. **52** genannten Probleme näherrücken. Als besonders vielversprechend dürfte die in Nr. **3a** und **58a** angegebene Richtung, die auf eine Verknüpfung der Betrachtungen über kalorische und thermische Eigenschaften hinweist, mit Berücksichtigung der Gesetze der molekularen Schwingungen (Nr. **74c**, *e*, *f*, vergl. auch Nr. **43d** und **57f**) in Betracht kommen.

(Abgeschlossen Dezember 1911).

