

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_0378

LOG Titel: 20. Die Verflüssigung früher permanent genannter Gase

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 there 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

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°,5 K [Siedepunkt ²⁰⁸⁾] bis 14° K [Schmelzpunkt des H₂ 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 genügt ²⁰⁹⁾.

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 H₂) den oberen Wert für die kritische Temperatur des Heliums auf 9° K, (später ²¹¹⁾ 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 H₂) 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 konstruirte 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 Zyklennmethode (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 publizirt. *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.