

## 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\_0392

**LOG Titel:** c) Vergleichung des Korrespondenzgesetzes mit der Erfahrung.

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

oder die Elektronen an der Oberfläche halten. *Reinganum*<sup>316)</sup> legt, indem er die molekularen Kräfte auf die gegenseitige Wirkung zweier Ionenpaare<sup>317)</sup> 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 Atome<sup>318)</sup> (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 logarithmische<sup>319)</sup> 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* <sup>320</sup>) 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* <sup>321</sup>) 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 bestimmen <sup>322</sup>) (vergl. Nr. 38d).

Die Vorteile einer getrennten Bestimmung mittels je einer Verschiebung in der Richtung einer *einzig* Koordinatenachse wurden von *Kamerlingh Onnes* und *Reinganum* <sup>323</sup>) 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 <sup>324</sup>), oder endlich von Isobaren oder Isochoren im  $\frac{pv}{RT}$ ,  $\log T$ - oder auch im  $\log \frac{pv}{RT}$ ,  $\log T$ -Diagramm geeignet <sup>325</sup>).

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* <sup>326</sup>), demselben und *Reinganum* <sup>323</sup>), *Verschaffelt* <sup>327</sup>), *Keesom* <sup>324</sup>), *Brinkman* <sup>324</sup>), *Schamhardt* <sup>324</sup>), *Dorsman* <sup>324</sup>). 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 <sup>300</sup>) 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 <sup>160</sup>) 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 <sup>328)</sup>, 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* <sup>329)</sup> aus seinen Messungen an Gemischen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  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 <sup>330)</sup>.

**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* <sup>324)</sup> und *Schamhardt* <sup>324)</sup>.

330) Dass *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19,  $B_x$  (vergl. Nr. 36) für Gemische von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  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  $\text{CO}_2$  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 ziehen<sup>331)</sup>, 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 Unterschiede<sup>332)</sup> 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 Gruppen<sup>333)</sup>.

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.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Sn Cl}_4$ , zu denen *Kuening* und *Robson*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622,  $\text{CO}_2$  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*<sup>334</sup>) 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 ordnen<sup>335</sup>).

*Mathias*<sup>336</sup>) 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 abhängigen<sup>342</sup>) Eigenschaften derselben Serie angehörend zu betrachten sind, ist noch eine offene, vergl. e<sup>337</sup>).

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-Gasknoddale von Stoffen mit tiefen kritischen Temperaturen hervortreten, und die sowohl bei den Betrachtungen von *Nernst*<sup>334)</sup> über Dampfspannungen, als bei denen von *Mathias*<sup>336)</sup> 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 Einfluss<sup>338)</sup> auf das Verhalten des gesamten Isothermennetzes

---

Nr. 108 (1908), p. 22, wozu noch Nr. 119 (1911), p. 13] vorlagen, ergab für  $b_{\text{WHE}}$  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  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  in einer Reihe nach den kritischen Temperaturen anordnen zu lassen. Ob die beträchtlichen Abweichungen von He und  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  von  $t = 2,5$  bis  $t = 10$  nahezu konstant] zugeschrieben werden muss, ist unentschieden.

Die Beziehung:  $f_{\text{GU}}$  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* Atombild<sup>306)</sup>, wie auch das *J. J. Thomson'sche*<sup>309)</sup> genügt [vergl. *H. A. Lorentz, van Bemmelen* Jubiläumbuch, den Helder 1910, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1252]. Unterschiede von  $f_{\text{GU}}$  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  $\gamma_{\text{VAM}}$  bei tiefen Temperaturen (Nr. 57)], die verschiedenen Faktoren (vergl. Nr. 30 und 31) der Abweichung von der Ähnlichkeit nach Form (Anordnungscompressibilität, siehe weiter), Compressibilität 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 <sup>339)</sup>. 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 Scheinassoziation (Nr. 49c), sowie in dem Grade der Scheinassoziation, 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 Scheinassoziatio n andererseits, zu achten. Erstere müsste, wenn sie zu beachten ist, sich auch in der Molekularwärme  $\gamma_{vAM}$  (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. 33b) 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. 1c) 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. 1b und Fussn. 240) einen vom Zustand abhängigen Gehalt,  $x = f(v, T)$ , an dem nicht polymerisierten oder depolymerisierten Bestandteil haben <sup>340</sup>). 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. 1b) 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 <sup>341</sup>).

Derartige Unterschiede, wie die durch Polymerisation hervorgerufenen, bestehen aber auch zwischen den  $p, V, T$ -Flächen <sup>342</sup>) 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 <sup>343</sup>).

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 <sup>340</sup>) auftreten], zufolge eines Prozesses, den man *Assoziation* nennt und dem eine fortschreitende Änderung des Molekulargewichtes mit  $\nu$  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  $\nu$  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  $\alpha_w$ , vergl. Nr. 48 (vergl. Fussn. 343)]<sup>344</sup>), 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<sup>345) 346)</sup>.

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)<sup>559)</sup>. 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  $230^\circ$  C normal, unterhalb assoziiert gefunden<sup>347</sup>). Auch kann für eine bestimmte Reihe von Zuständen (für die der Assoziationsgrad, Nr. 37, konstant bleibt) der Stoff sich als ein normaler verhalten<sup>348</sup>), z. B. gesättigter Essigsäuredampf von  $t = 0,97$  bis  $t = 1$  (*Young* [c]), dessen Volumina z. B. wenigstens angenähert<sup>349</sup>) mit denen Fluorbenzols<sup>333</sup>) korrespondieren; Vergleichung mit dem Normalzustande, z. B. durch  $\frac{p v_{Mk}}{R_M T}$ , zeigt in diesem Fall die Assoziation<sup>350</sup>).

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*<sup>351</sup>) 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 <sup>351</sup>), 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 <sup>352</sup>) 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 <sup>353</sup>) 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.

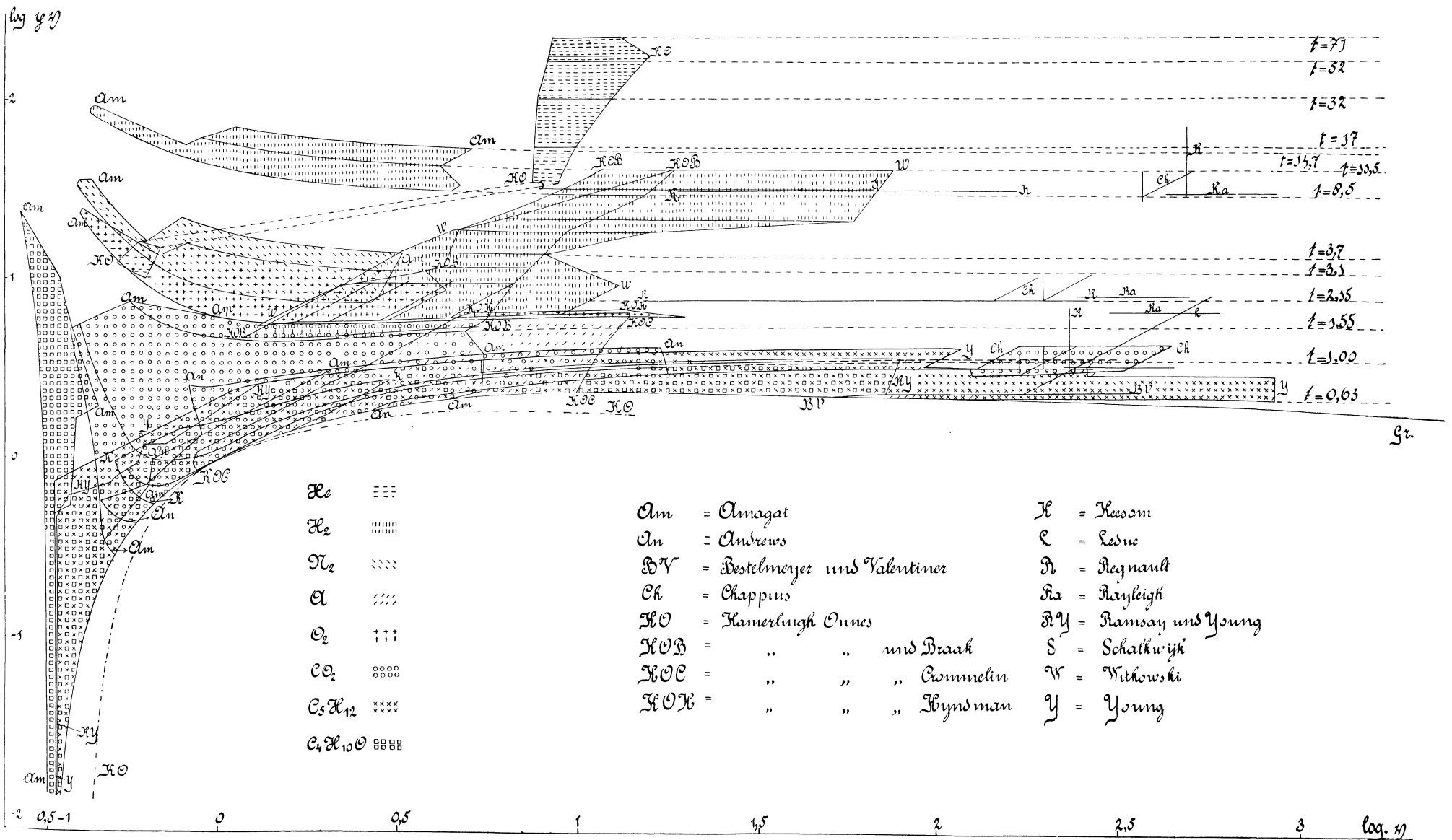
---

<sup>351</sup>) 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**.

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

<sup>353</sup>) 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 das selbst 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 <sup>354)</sup> <sup>355)</sup>.

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 <sup>356)</sup>. 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*

<sup>354)</sup> Das Diagramm ist mit  $v$  konstruiert, vergl. dazu Fussn. 362. Es sind dargestellt die Beobachtungen von *Regnault* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) <sup>146)</sup>, *Andrews* ( $\text{CO}_2$ ) [a, b], *Amagat* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) [a], *Ramsay* und *Young* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) <sup>365)</sup>, *Young* (Isopentan) [d] [für den Dampf bei niedrigen Drucken siehe *Young* und *Thomas*, London Proc. Phys. Soc. 13 (1895), p. 658], *Leduc* [a], *Chappuis* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), Trav. et Mém. Bur. Intern. des Poids et Mes. t. 6 (1888), p. 1; t. 13 (1907), *Bestelmeyer* und *Valentiner* ( $\text{N}_2$ ), Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 61, *Rayleigh* ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), Phil. Trans. A 204 (1905), p. 351, *Keesom* ( $\text{CO}_2$ ) [a], *Schalkwijk* ( $\text{H}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 70 (1901), *Kamerlingh Onnes* und *Hyndman* ( $\text{O}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 78 (1902), *Witkowski* ( $\text{H}_2$ ), Krakau Anz. 1905, p. 305, *Kamerlingh Onnes* und *Braak* ( $\text{H}_2$ ), 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).

<sup>355)</sup> 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.

<sup>356)</sup> 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* <sup>357)</sup> das Aufstellen einer Zustandsgleichung behufs systematischer Zusammenfassung (vergl. Nr. 4) und Diskussion des Beobachtungsmaterials <sup>358)</sup> 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 Polynom <sup>359)</sup>:

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right\}, \quad (31)$$

welches so gewählt ist, dass die Koeffizienten sich über den grössten Teil des von den Beobachtungen umfassten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen <sup>360)</sup>. Die Koeffizienten  $A, B, \dots$  werden *Virialkoeffizienten* (vergl. Nr. 18a) genannt und als Polynome nach  $T$  dargestellt <sup>361)</sup>; 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*ska (Nr. 82a) mit der *Kelvin*ska zusammenfällt, was wir (vergl. Nr. 82a) voraussetzen werden,

$$A = RT \tag{32}$$

zu setzen.

Mit

$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}, \tag{33}$$

vergl. Nr. 41, wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$p \frac{v}{K_4} = t \left\{ 1 + \mathfrak{B} \frac{K_4}{v} + \mathfrak{C} \frac{K_4^2}{v^2} + \mathfrak{D} \frac{K_4^4}{v^4} + \mathfrak{E} \frac{K_4^6}{v^6} + \mathfrak{F} \frac{K_4^8}{v^8} \right\}, \tag{34}$$

wo  $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \dots$ , die *reduzierten Virialkoeffizienten* <sup>362)</sup>, nach dem Muster

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6} \tag{35}$$

und

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{R T_k} B, \mathfrak{C} = \frac{p_k^2}{R^2 T_k^2} C, \text{ u. s. w.} \tag{36}$$

gebildet sind <sup>363)</sup>. Eine Darstellungsform <sup>364)</sup>, welche sich bei den Beobachtungen von *Amagat* [a] über  $H_2, O_2, N_2, C_4 H_{10} O$ , von *Ramsay* und *Young* <sup>365)</sup> über  $C_4 H_{10} O$  und von *Young* [d] über Isopentan möglichst anschliesst <sup>366)</sup>, hat die Koeffizienten <sup>367)</sup>

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*<sup>368</sup>), 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 Stoffe<sup>369</sup>).

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  $\text{CO}_2$  (neuerdings angewendet von Worthing, Fussn. 637, Nr. 89a und d, Fussn. 1123). Für  $\text{H}_2$ : 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 <sup>370</sup>).

37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation. a) So lange man sich auf den Standpunkt stellen konnte <sup>371</sup>), 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 <sup>372</sup>), 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 <sup>373</sup>). 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 Kapillarität <sup>374)</sup> wird, seit *Ramsay* und *Shields* <sup>375)</sup> dasselbe auf viele Stoffe anwendeten, als Kriterium für die Assoziation bevorzugt. Wir besprechen also zunächst dieses noch etwas ausführlicher.

*Eötvös* <sup>277)</sup> 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] <sup>376)</sup> <sup>377)</sup>. Das Zutreffen dieser Beziehung <sup>378)</sup> 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* <sup>379)</sup> 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* <sup>277)</sup>, 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* <sup>375)</sup>, 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<sup>380) 381)</sup>.

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  $\mu_H$  mit  $\rho_k$ .

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 <sup>382)</sup>

$$f_w > 2,9 \quad (39)$$

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  $\nu$  durch die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion Gl. (19) bei niedrigen Werten von  $\mu$  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*<sup>383)</sup> 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 gezählt<sup>384)</sup>, dementsprechend

$$t_{\text{MEY}} = \frac{T - T_{0\text{MEY}}}{T_k - T_{0\text{MEY}}}, \quad v_{\text{MEY}} = \frac{v - v_{0\text{MEY}}}{v_k - v_{0\text{MEY}}} \quad (41)$$

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*<sup>385)</sup> 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 Stoffe<sup>386)</sup>. 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  $\text{H}_2$ , wofür  $T_{0\text{MEY}} = 0$  gesetzt wird, für  $\text{N}_2$   $T_{0\text{MEY}} = 0,19 T_k$ , für  $\text{CO}_2$   $T_{0\text{MEY}} = 0,23 T_k$ , für Äther  $T_{0\text{MEY}} = 0,29 T_k$ .

gebracht werden<sup>387)</sup>. Ein solcher Grund könnte sein, dass die kritischen Konstanten durch einen sekundären Einfluss, welcher nicht dem Korrespondenzgesetz unterliegt, gefälscht<sup>388)</sup> 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<sup>389)</sup>.

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  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  Grössen, die aus  $p$ ,  $v$ ,  $T$  und  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  gebildet werden, und die wir  $\alpha$ -reduzierten Druck,  $\alpha$ -reduziertes Volumen,  $\alpha$ -reduzierte Temperatur nennen werden, unter  $p_{krvT}$ ,  $v_{krvT}$ ,  $T_{krvT}$ <sup>390)</sup> 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  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  so gebildet und die  $p_{krvT}$ ,  $v_{krvT}$ ,  $T_{krvT}$  dementsprechend so bestimmt sind, dass die  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$ -Flächen (die  $\alpha$ -reduzierten Flächen) für verschiedene Stoffe dieselben werden<sup>391)</sup>.

Umgekehrt gehen wir von der  $\alpha$ -reduzierten Zustandsfläche für einen als Vergleichstypus (Nr. 35d) gewählten Stoff zu der Zustandsfläche eines bestimmten Stoffes über, indem wir für jeden Zustand  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  diesem Zustand entsprechende  $p_{krvt}$ ,  $v_{krvt}$ ,  $T_{krvt}$  in Rechnung bringen.

Den Zustand  $v_\alpha = 10$ ,  $t_\alpha = 1$  [ein Zustand geringer Dichte<sup>392)</sup> 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  $\alpha$ -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* <sup>393)</sup> für den jeweiligen Zustand, endlich mögen als *Deviationsfunktionen*  $\Delta_{pvt}$ ,  $\Delta_{vvt}$ ,  $\Delta_{Tvt}$ , 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  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  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 <sup>394)</sup> <sup>395)</sup>.

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  $\alpha$ -Zustandsfläche zu kommen, können wir die Aufstellung der Gl. (34) betrachten, indem wir  $v$  und  $t$  in derselben als  $v_\alpha$  und  $t_\alpha$  ansehen.

393) A. Batschinski <sup>341)</sup> 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  $\alpha$  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  $\Delta_{TvtMEY}$ ,  $\Delta_{vvtMEY}$  ( $\Delta_{pvtMEY} = 1$ ) 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 ( $\beta$ ) in allen Zuständen dieselben kritischen Reduktionsgrössen anwenden und demgemäss  $v_\alpha$  und  $t_\alpha$  durch  $v$  und  $t$  nach Nr. 26 ersetzen, die Beziehung eines andern Stoffes ( $\gamma$ ) 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 ( $\beta$ ) zu jedem Zustand des letzteren noch einen in erster Annäherung ähnlichen Zustand des ersteren, sowie auch des als  $\alpha$ -Typus angenommenen, aufgefunden denken können. Für verschiedene Zustände werden dem untersuchten Stoff aber in Vergleich mit den für den Stoff ( $\beta$ ) 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  $\alpha$ -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 Fundamentalzustand<sup>392</sup>). 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 gezeichnet<sup>396</sup>). 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 Verschiebungen<sup>397</sup>) 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  $\frac{\partial \Delta v v t}{\partial v}$  und  $\frac{\partial \Delta v v t}{\partial t}$  und ebenso  $\frac{\partial \Delta T v t}{\partial v}$  und  $\frac{\partial \Delta T v t}{\partial t}$  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). Gelingt 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 grosse<sup>398</sup>)  $v$ , geeignet, die relativen Deviationsfunktionen, z. B.  $\Delta T v t$  (He: H<sub>2</sub>),  $\Delta p v t$  (He: H<sub>2</sub>), 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 H<sub>2</sub>), 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.

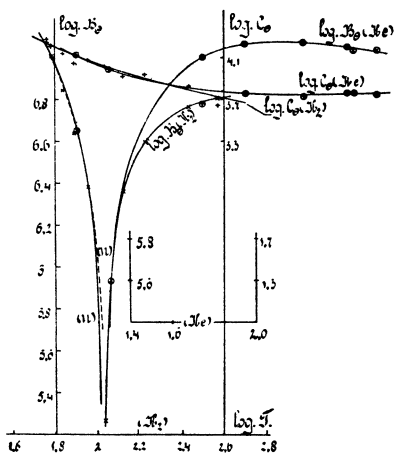


Fig. 15.

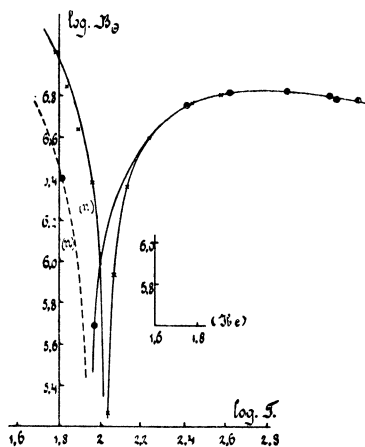


Fig. 16.

von  $t$  zu bestimmen. Ein Beispiel hierfür geben Fig. 15 und 16 <sup>399)</sup>.

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 <sup>354)</sup> berechneten individuellen Virialkoeffizienten <sup>367)</sup> des He und des  $H_2$  (in den Fig. durch  $\oplus$  bzw.  $\times$  angegeben) benutzt,

um die Ähnlichkeitskoeffizienten  $\frac{T_{kr}(\text{He:H}_2)}{T_{kH_2}}$ , 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  $\log B_{\ominus H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log B_{\oplus He}$ ,  $\log T$ -Kurve, sowie bei gleichem  $t$  der  $\log C_{\ominus H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log C_{\oplus He}$ ,  $\log T$ -Kurve für  $t_{He} = -258,83$  erhalten, in Fig. 16 die Berührung der  $\log B_{\ominus H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log B_{\oplus He}$ ,  $\log T$ -Kurve für  $t_{He} = -216,56$ . Folgende Tabelle gibt die nach den angeführten Methoden erhaltenen Ähnlichkeitskoeffizienten für die in der ersten Kolonne enthaltenen Temperaturen des Heliums und (Fussn. 392 entsprechend)  $\nu$  etwa = 10:

$t_{He}$	$\frac{T_{kr}(\text{He:H}_2)}{T_{kH_2}}$	$\frac{p_{kr}(\text{He:H}_2)}{p_{kH_2}}$	$T_{kr}(\text{He:H}_2)$	$p_{kr}(\text{He:H}_2)$
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* <sup>324</sup>), 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  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ -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  $\text{H}_2$ , wenn für  $\text{H}_2$   $T_k$  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  $\text{H}_2$  in Bezug auf  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  [nach *Amagat* <sup>354</sup>] 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  $\text{H}_2$  in demselben Sinn von der Korrespondenz abweicht als  $\text{H}_2$  in Bezug auf  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . 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 Zustandsgleichungen<sup>278)</sup>, 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  $Z_{vt}$  bestimmen<sup>400)</sup>.

f) Wenn das vorhergehende zeigt, dass es prinzipiell nicht unmöglich erscheint<sup>401)</sup>, durch Kombination von Beobachtungsergebnissen  $L_{vt}$  und  $Z_{vt}$ <sup>402)</sup> 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 liegen<sup>403)</sup>.

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  $p, \eta$ , und  $\psi_\sigma$  (Nr. 37b)  $M_{vt}$  und also den Assoziationsgrad (Nr. 37b) an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie formell wenigstens abzuleiten.

403) Batschinski<sup>398)</sup> zeigt, wie man für orthomere<sup>341)</sup> 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** <sup>404</sup>).

**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 <sup>405</sup>), 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 <sup>406</sup>), scheint aber nach den neueren Ver-

<sup>404</sup>) 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).

<sup>405</sup>) *Boltzmann* [b] Abschn. VI, in Übereinstimmung mit den Sätzen der Thermochemie.

<sup>406</sup>) 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