

## 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\_0393

**LOG Titel:** 33. Prüfung des Korrespondenzgesetzes durch affin transformierte, durch logarithmische und durch teilweise invariante Diagramme. Verwendung derselben zur Bestimmung der kritischen Größen. Die Korrespondenz b

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

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

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

## Terms and Conditions

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

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

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

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

## Contact

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