

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_0394

LOG Titel: 34. Gruppen korrespondierender Stoffe

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

d) Es können die Abweichungen der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe von der Korrespondenz, in so weit sie nicht der Assoziation (Nr. 35) zugeschrieben werden müssen, verschiedenen Ursachen zugeordnet werden, von denen wir schon die Abweichungen von der Formähnlichkeit nannten (Nr. 31c). Von der Kugelform abweichende Moleküle werden bei grösserer Dichte sich in einen anderen, eventuell kleineren Raum als demjenigen, der dem mittleren Radius der denselben im Gaszustand äquivalenten kugelförmigen Moleküle mit demselben Volumen entspricht, zusammendrängen lassen. Man kann diese Erscheinung als eine *Anordnungskompressibilität* solcher Moleküle kugelförmigen gegenüber betrachten. Weiter kommt eine nicht korrespondierende Distribution des mittleren Anziehungspotentials der Moleküle [ein verschiedenes Verhältnis der *Halbwertsstrecken* (Strecken, über welche das Potential auf die Hälfte herabfällt, vergleiche Nr. 30d) zu dem Moleküldurchmesser, auf welches eine Formverschiedenheit gewiss einen grossen Einfluss hat], welche auch eine Verschiedenheit in der Zahl der zeitweise je zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle, der *Konglomeratenkomplexität*, bei der Scheinassoziatio(n) (Nr. 49c), sowie in dem Grade der Scheinassoziatio(n), 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 Kompliziertheit 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 γ_{VAM} (Nr. 43 und 57) zurückfinden lassen.

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

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

Denkt man sich den Gehalt x von Temperatur und Dichte abhängig, so werden L_x, Z_x, M_x Funktionen derselben. Dieser Fall trifft zu bei Stoffen, welche sich polymerisieren oder depolymerisieren und daher (vergl. Nr. 1*b* und Fussn. 240) einen vom Zustand abhängigen Gehalt, $x = f(v, T)$, an dem nicht polymerisierten oder depolymerisierten Bestandteil haben ³⁴⁰). Was das auf Grund des endgültigen Gleichgewichtes konstruierte homogene Blatt der p, V, T -Fläche eines derartigen Stoffes betrifft, so wird dieses in dem Gebiet wo $x = 1$ ist mit dem homogenen Blatt der p, V, T -Fläche eines Stoffes mit $x = \text{konst.}$ affin sein, im weiteren Gebiet aber aus der affinen durch eine stetige, von obiger

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