

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_0395

LOG Titel: 35. Normale und assoziierte 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

346) Assoziationsgrad siehe Nr. 37b.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TAFEL I.



