

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_0397

LOG Titel: 37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation

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

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 ³⁷⁰).

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

Eötvös ²⁷⁷⁾ 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] ³⁷⁶⁾ ³⁷⁷⁾. Das Zutreffen dieser Beziehung ³⁷⁸⁾ 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* ³⁷⁹⁾ 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* ²⁷⁷⁾, 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* ³⁷⁵⁾, 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^{380) 381)}.

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 μ_H mit ρ_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 ³⁸²⁾

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

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 ν durch die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion Gl. (19) bei niedrigen Werten von μ 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*³⁸³⁾ 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 gezählt³⁸⁴⁾, 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*³⁸⁵⁾ 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 Stoffe³⁸⁶⁾. 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 H_2 , wofür $T_{0\text{MEY}} = 0$ gesetzt wird, für N_2 $T_{0\text{MEY}} = 0,19 T_k$, für CO_2 $T_{0\text{MEY}} = 0,23 T_k$, für Äther $T_{0\text{MEY}} = 0,29 T_k$.