

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_0398

LOG Titel: 38. Abweichungen von der Korrespondenz bei nicht assoziierten Stoffen; die Deviationsfunktionen

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

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 $T_{0\text{MEY}} = 0,29 T_k$.

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

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_α , v_α , t_α Grössen, die aus p , v , T und p_k , v_k , T_k gebildet werden, und die wir α -reduzierten Druck, α -reduziertes Volumen, α -reduzierte Temperatur nennen werden, unter p_{krvT} , v_{krvT} , T_{krvT} ³⁹⁰) 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_α , v_α , t_α so gebildet und die p_{krvT} , v_{krvT} , T_{krvT} dementsprechend so bestimmt sind, dass die p_α , v_α , t_α -Flächen (die α -reduzierten Flächen) für verschiedene Stoffe dieselben werden ³⁹¹).

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

Den Zustand $v_\alpha = 10$, $t_\alpha = 1$ [ein Zustand geringer Dichte ³⁹²) 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 α -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* ³⁹³⁾ für den jeweiligen Zustand, endlich mögen als *Deviationsfunktionen* Δ_{pvt} , Δ_{vvt} , Δ_{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_α , t_α fortschreitende Deformation erhält aus der Zustandsfläche des Vergleichsstoffes, nachdem diese den Verhältnissen der Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen, also den *fundamentalen Ähnlichkeitskoeffizienten* (Nr. 28a), entsprechend transformirt ist ³⁹⁴⁾ ³⁹⁵⁾.

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 α -Zustandsfläche zu kommen, können wir die Aufstellung der Gl. (34) betrachten, indem wir v und t in derselben als v_α und t_α ansehen.

393) A. Batschinski ³⁴¹⁾ 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 α 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 Δ_{TvtMEY} , Δ_{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 (β) in allen Zuständen dieselben kritischen Reduktionsgrössen anwenden und demgemäss v_α und t_α durch v und t nach Nr. 26 ersetzen, die Beziehung eines andern Stoffes (γ) 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 (β) zu jedem Zustand des letzteren noch einen in erster Annäherung ähnlichen Zustand des ersteren, sowie auch des als α -Typus angenommenen, aufgefunden denken können. Für verschiedene Zustände werden dem untersuchten Stoff aber in Vergleich mit den für den Stoff (β) 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 α -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 Fundamentalzustand³⁹²). 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 gezeichnet³⁹⁶). 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 Verschiebungen³⁹⁷) 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 $\frac{\partial \Delta v \nu t}{\partial v}$ und $\frac{\partial \Delta v \nu t}{\partial t}$ und ebenso $\frac{\partial \Delta T \nu t}{\partial v}$ und $\frac{\partial \Delta T \nu t}{\partial t}$ 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). Gelangt 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 grosse³⁹⁸) v , geeignet, die relativen Deviationsfunktionen, z. B. $\Delta T \nu t$ (He: H₂), $\Delta p \nu t$ (He: H₂), 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 H₂), 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.

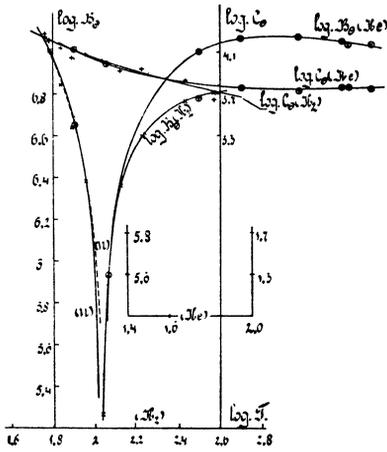


Fig. 15.

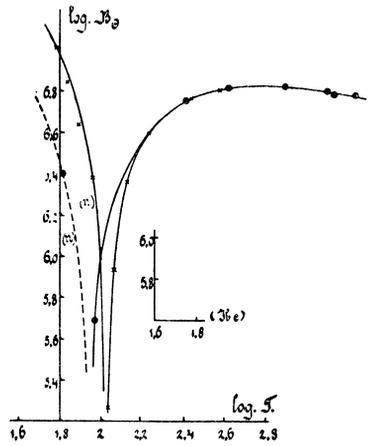


Fig. 16.

von t zu bestimmen. Ein Beispiel hierfür geben Fig. 15 und 16 ³⁹⁹⁾.

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 ³⁵⁴⁾ berechneten individuellen Virialkoeffizienten ³⁶⁷⁾ 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_\oplus 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 $\log B_{\oplus H_2}$, $\log T$ -Kurve mit der $\log B_{\oplus He}$, $\log T$ -Kurve, sowie bei gleichem t der $\log C_{\oplus H_2}$, $\log T$ -Kurve mit der $\log C_{\oplus He}$, $\log T$ -Kurve für $t_{He} = -258,83$ erhalten, in Fig. 16 die Berührung der $\log B_{\oplus H_2}$, $\log T$ -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) ν 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* ³²⁴), 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 CO_2 - 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 H_2 , wenn für 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 H_2 in Bezug auf N_2 und O_2 [nach *Amagat* ³⁵⁴] 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 H_2 in demselben Sinn von der Korrespondenz abweicht als H_2 in Bezug auf N_2 und 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 Zustandsgleichungen²⁷⁸⁾, 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} bestimmen⁴⁰⁰⁾.

f) Wenn das vorhergehende zeigt, dass es prinzipiell nicht unmöglich erscheint⁴⁰¹⁾, durch Kombination von Beobachtungsergebnissen L_{vt} und Z_{vt} ⁴⁰²⁾ 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 liegen⁴⁰³⁾.

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, η , und ψ_σ (Nr. 37b) M_{vt} und also den Assoziationsgrad (Nr. 37b) an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie formell wenigstens abzuleiten.

403) Batschinski³⁹⁸⁾ zeigt, wie man für orthomere³⁴¹⁾ 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 ⁴⁰⁴).

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 ⁴⁰⁵), 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 ⁴⁰⁶), scheint aber nach den neueren Ver-

⁴⁰⁴) 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).

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

⁴⁰⁶) 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