

## 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\_0423

**LOG Titel:** IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

**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)

(vergl. Nr. 56e) kontinuierlich zusammenhängt, kann man jedenfalls nicht umhin, das im glasigen Zustand für die Bewegung der Vibratoren in dem Molekül anzunehmende Strahlungsgleichgewicht auch auf die Bewegung nach den inneren Freiheitsgraden in dem Molekül, wenn sich dieses im Fluid- (speziell auch in dem gasförmigen) Zustand befindet, anzuwenden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse für Gase (Nr. 55 und 56) auf Grund dieser Anschauungen hat *Bjerrum*<sup>651</sup>) gegeben.

*Nernst* ist aber zu gleicher Zeit weiter gegangen, indem er annimmt, dass auch die Drehung des Moleküls nicht mehr durch die gewöhnliche Mechanik beherrscht wird, sondern dem *Planck'schen* Gesetz nach Maassgabe der Tourenzahl unterworfen ist. Die Entscheidung über diese Ansicht, bei welcher die Schwierigkeit, welche durch den Mangel an Symmetrie bei der Kraftwirkung der Atome bei Annäherung an einander verursacht wird, gehoben sein würde, die aber nicht zugleich an anderen Erscheinungen beurteilt werden kann, kann nur durch das Experiment gebracht werden, und die Rechnung ergibt, dass dieses nur bei  $H_2$  unmittelbare Resultate verspricht (Nr. 55c $\gamma$ ).

#### IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

##### a) Die Fundamentalgleichungen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben. a) Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung (Abschn. II) und der kalorischen Grundgleichung (Abschn. III) lassen sich jetzt die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen (Nr. 3a) bilden. Wenn das Studium jener beiden Hilfsgleichungen, sowie der Beziehung des festen zu dem fluiden Zustand weiter vorgeschritten sein wird, werden die Fundamentalgleichungen gewiss eine grössere Rolle für das Verständnis der thermodynamischen Erscheinungen spielen als bis jetzt. Insbesondere dürfte die thermische Zustandsgleichung, jetzt noch der Mittelpunkt der molekulartheoretischen Betrachtungen, weiterhin, wie dies bei der Behandlung derselben nach den Methoden der statistischen Mechanik schon der Fall wird, nur als eine abgeleitete Gleichung erscheinen, die aus einer die Eigenschaften, insbesondere die Entropie des betreffenden Systems

mehr unmittelbar ausdrückenden Fundamentalgleichung hervorgeht. Bis jetzt dienen die Fundamentalgleichungen einkomponentiger Stoffe hauptsächlich zum Zweck graphischer übersichtlicher Darstellung und Behandlung des fluiden und festen Zustandes. Dementsprechend wollen wir uns darauf beschränken, die Fundamentalgleichungen in algebraischer Form aufzustellen für den Fall, dass als thermische Zustandsgleichung die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  und als kalorische Grundgleichung die einfache Form  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  gilt, und weiter nur auf die graphische Behandlung der Fundamentalgleichungen eingehen.

Die Fundamentalgleichungen ergeben sich (vergl. Nr. 53a) für den gedachten Fall aus

$$u = K_u + \gamma_{vA} T - \frac{a_w}{v},$$

$$s = K_s + \gamma_{vA} \ln T + R_w \ln (v - b_w),$$

$$\mathfrak{F}_{vT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{a_w}{v}, \quad (102)$$

$$\mathfrak{F}_{sp} = K_u + \gamma_{vA} T + R_w T \frac{v}{v - b_w} - \frac{2 a_w}{v},$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{pT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) + R_w T \frac{v}{v - b_w} \\ - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{2 a_w}{v}, \end{aligned}$$

$$\text{wo } K_u = u_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} T_0 + \frac{a_w}{v_0}, \quad (103)$$

$$K_s = s_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} \ln T_0 - R_w \ln (v_0 - b_w).$$

Von den Fundamentalgrößen ist in Gl. (102) nur  $\mathfrak{F}_{vT}$  in den gehörigen, jedesmal durch die an  $\mathfrak{F}$  angehängten Indizes angezeigten, unabhängigen Variablen (Nr. 3a und Fussn. 59) explizite gegeben. Die für die explizite Aufstellung der anderen Fundamentalgleichungen nötige Elimination gelingt in endlicher Form nur für  $\mathfrak{F}_{sv} = u$ , und zwar gibt sie für diese

$$u = K_u + \gamma_{vA} e^{\frac{s - K_s}{\gamma_{vA}}} (v - b_w)^{-(\alpha_A - 1)}. \quad (104)$$

b) Die *Fundamentalfächen* stellen  $U$  als Funktion von  $S$  und  $V$  (*Energiefläche*, vergl. Tafel II Fig. 31, 32 und 33),  $\mathfrak{F}_{vT}$  als Funktion

von  $V$  und  $T$  (*Arbeitsfläche, Fläche der freien Energie*),  $\mathfrak{F}_{Sp}$  als Funktion von  $S$  und  $p$  [*Enthalpiefläche* <sup>670</sup>],  $\mathfrak{F}_{pT}$  als Funktion von  $p$  und  $T$  (*Potentialfläche*, vergl. Fig. 29) dar <sup>671</sup>).

Die wichtigste von diesen ist die Energiefläche, die auch wohl kurzweg *die Gibbs'sche Fläche* genannt wird. Ihre Gleichung ist für den Fall, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , und  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  gelten, in Gl. (104) gegeben. Sie hat den Vorteil, dass sie einblättrig und eine ihrer senkrechten Projektionen

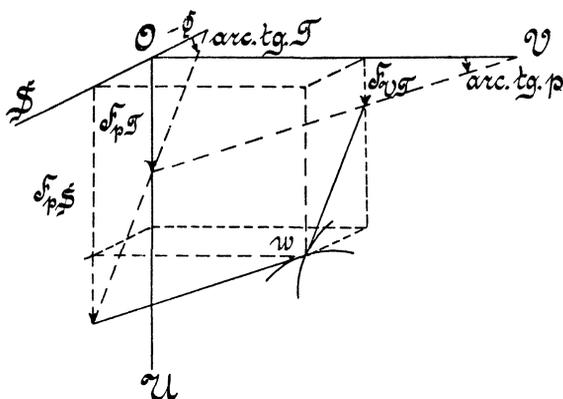


Fig. 22.

das wichtige  $S, V$ -Diagramm <sup>672</sup>) ist, weiter ist es die einzige Gibbs'sche Tangentialfläche für einen einkomponentigen Stoff (Nr. 8, 10 und Fussn. 98) <sup>673</sup>).

Von den 8 thermodynamischen Größen  $V, S, U, p, T, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$ , werden die drei ersten für jeden Zustand unmittelbar durch die Koordinaten der Fläche gegeben. Auch die andern fünf sind an derselben einfach abzulesen. Fig. 22 bringt die dazu dienende Konstruktion, welche den Gleichungen in Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16 entspricht, zum Ausdruck <sup>674</sup>) <sup>675</sup>).

670) Für  $\mathfrak{F}_{Sp}$  wurde von *Kamerlingh Onnes* [Leiden Comm. Nr. 109 (1909), p. 3 Fussn. 2] der Namen *Enthalpie* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 596). In der technischen Thermodynamik findet man die Namen *Wärmeinhalt für gleichen (besser konstanten) Druck*, *R. Mollier*, ZS. d. Ver. d. Ingenieure 48 (1904), p. 271, und *Erzeugungswärme für konstanten Druck*, Enc. V 5, Art. *Schröter*.

671) Was den Nutzen derselben betrifft, siehe Nr. 6b, weiter Nr. 53 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16.

672) Siehe Fussn. 72 und 77. Weiter *Gibbs* [a] p. 330 und Fussn. 90.

673) *Planck* <sup>619</sup>) sieht  $S$  als Funktion von  $U$  und  $V$  (Nr. 46b) als die allgemeinste Zustandsgleichung an, weil  $U$  und  $V$  (entgegen  $p$  und  $T$ ) für jede bestimmte Stoffmenge, auch wenn dieselbe nicht eine nach Nr. 1a definierte Phase, oder einen Komplex derselben, bildet, definiert ist.

674) Vergl. *van der Waals* [d] p. 112. Eine entsprechende graphische Ableitung von  $\mathfrak{F}_{pT}$  bei *Maxwell* [a] p. 199, *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253.

675) Die Figuren sind hier schematisch gezeichnet. Für die numerisch exakte Darstellung siehe Nr. 63, *D. Goldhammer*, Moskau Abh. d. Univ., 1884, Beibl. 10



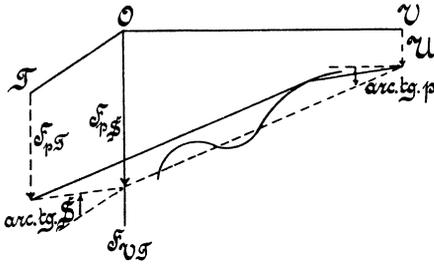


Fig. 24.

auf den anderen Fundamentalflächen diejenigen der Grössen  $S, V, p, T$ , welche nicht zu den Koordinaten gehören, durch die erste und zweite Tangente gegeben, entspricht der Abschnitt der Berührungsebene jener Fundamentalgrösse, in deren Darstellung die Koordinaten nicht eingehen, und die zwei andern Abschnitte den restierenden Fundamentalgrössen ( $U$  ist als  $\mathfrak{F}_{SV}$  zu bezeichnen, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16).

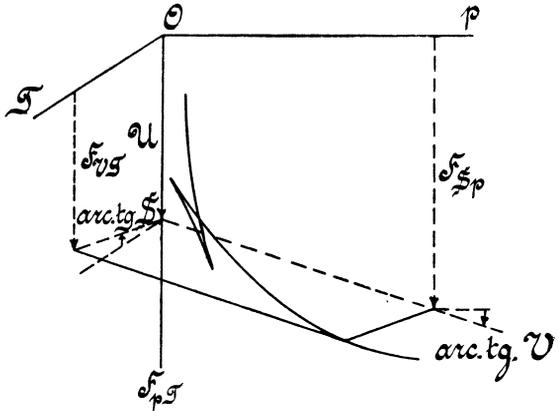


Fig. 25.

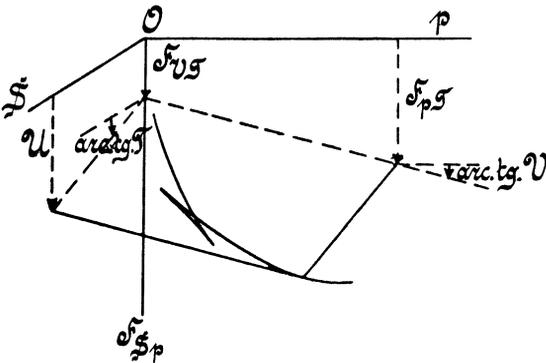


Fig. 26.

fläche oder der Potentialfläche zu  $\gamma_p$ .

Da die Fläche in  $w$  (Fig. 22) konvex gegen die abnehmenden  $U$  gezeichnet ist, entspricht  $w$  nach Nr. 10b einem stabilen homogenen Gleichgewicht;  $d$  in Fig. 27 stellt ein labiles vor.

c) In ähnlicher Weise wie bei der Energiefläche werden

Fig. 24, 25, 26 geben dies an. Auch sind aus diesen Figuren Integralformeln, welche Gl. (105) entsprechen, zu entnehmen <sup>675)</sup>.

Die Krümmung der Isopyknen der Energiefläche oder der Arbeitsfläche steht in Beziehung zu  $\gamma_V$ , die der Isobaren der Enthalpie-

22 (1876)] auf einen Vorschlag *Bertrand's* von ihm verlassen für die zu einfacheren Formeln führenden Funktionen —  $\mathfrak{F}_{VT}$  und —  $\mathfrak{F}_{pT}$ .

59. Beziehung der Fundamentalfächen, sowie der aus denselben abgeleiteten ebenen Diagramme unter einander. *a*) Diese Beziehungen sind in Nr. 8 allgemein für verwandte graphische Darstellungen angegeben. Man hat, um auf diesen speziellen Fall überzugehen, dort für  $\alpha$ , für  $\beta$  und für  $\gamma$  je eine der Grössen  $p, V, T, S, U, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$  gewählt zu denken. Zeichnen wir z. B. auf die Energiefläche das doppeltkrummlinige Netz *a*) der  $T$ - und der  $S$ -, *b*) der  $p$ - und der  $V$ -Linien <sup>677)</sup> und zeichnen darin den *Carnot*'schen Kreisprozess, projizieren das Netz und die Zeichnung *a*) auf die  $U, S$ -, *b*) auf die  $U, V$ -Ebene, transformieren dann die krummlinigeradlinigen Diagramme *a*) in ein rechtwinkliges  $T, S$ -, *b*) in ein rechtwinkliges  $p, V$ -Diagramm, so gibt *a*) das Rechteck (vergl. Fussn. 77), welches die im Prozess verbrauchte Wärme, *b*) das bekannte im Allgemeinen krummlinige Viereck, welches im Indikatordiagramm die Arbeit vorstellt <sup>678)</sup>.

Im Allgemeinen kann man sich auf der  $U, S, V$ -Fläche leicht orientieren über den Lauf von irgend einer der obigen 8 Linien  $\alpha = \text{konst.}$  in einem aus zwei andern  $\beta = \text{konst.}, \gamma = \text{konst.}$  gebildeten rechtwinkligen Diagramm.

*b*) Weiter ist auch aus Nr. 58 zu ersehen, wie man durch Deformation der Energiefläche die  $\mathfrak{F}_{VT}$ -,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ -,  $\mathfrak{F}_{pT}$ -Flächen erhalten kann. Für die  $\mathfrak{F}_{VT}$ -Fläche ist dies sehr einfach. Ähnlich erhält man die  $\mathfrak{F}_{pT}$ - aus der  $\mathfrak{F}_{Sp}$ -Fläche. Da im Fluidgebiet im Allgemeinen zu demselben Druck drei Volumina gehören und die  $\mathfrak{F}_{pT}$ - und  $\mathfrak{F}_{Sp}$ -Flächen (vergl. Fig. 27) dreiblättrig sind, ist die Deformation der  $U$ - oder der  $\mathfrak{F}_{VT}$ -Fläche in eine der  $\mathfrak{F}_{pT}$ - oder  $\mathfrak{F}_{Sp}$ -Flächen eine sehr komplizierte. Einfacher ist die Beziehung durch homographische Transformation der Polarreziproken in Bezug auf eine Kugel von  $\mathfrak{F}_{pT}$  zu  $U$ , und von  $\mathfrak{F}_{Sp}$  zu  $\mathfrak{F}_{VT}$ , sodass einem Punkt in dem einen Gebilde eine Ebene in dem andren entspricht, einer zweifachen Berührungsebene ein Doppelpunkt, einer zweifachen Tangente wieder eine zweifache Tangente (vergl. Nr. 14c), wie aus den Fig. 23, 24, 25, 26 in Nr. 58 einleuchtet <sup>679)</sup>.

677) Es sind dies nach Fussn. 71 die Linien  $T = \text{konst.}$  u. s. w.

678) Für das dritte für die Technik wichtige ebene, das *Mollier*'sche  $\mathfrak{F}_{Sp}, S$ -Diagramm vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 6. Dieses Diagramm wird auch schiefwinklig genommen, um übersichtlich zu sein, *R. Mollier*, Fussn. 670.

679) *Brunhes*, Einleitung zu *Gibbs* [d], p. 12. Nach *G. H. Bryan*, Thermodynamics, Leipzig 1907, p. 95, bekommt man aus der  $U, S, V$ -Fläche die  $\mathfrak{F}_{VT}, V, T$ -,

60. Die Liquid-Gas-Falte in der Energiefläche. Der stabile Teil der Energiefläche fällt, weil konvex nach der negativen Seite der  $U$ , in Fig. 27

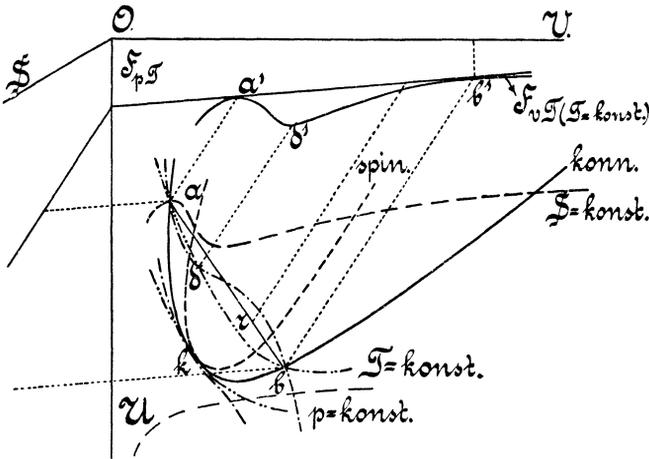


Fig. 27.

nach vorn (+ Seite der  $S$ ) und nach der  $U, S$ -Ebene (Seite der kleinen  $V$ ) ab; dem entspricht der Lauf der Isentropen (— — —). In Fig. 27 (vergl. Tafel II Fig. 31, 32 und 33) stellen  $a$  und  $b$  koexistirende Flüssigkeit und Dampf vor. Dieselben gehören (Nr. 7a) den Zweigen der Grenzlinie ( $gr$  in Fig. 28) an, welche zugleich (Nr. 12a) die Zweige der Konnodale  $konn$  sind. Die gemeinschaftliche Berührungsebene entspricht (Fig. 22) den zusammengehörenden  $p_{koeex}$  und  $T$  und dem gemeinsamen  $\mathfrak{F}_{pT}$  (Nr. 8d und Fig. 27). Die Gerade (Nr. 8d)  $ab$  ist die Isophase, eine der Linien der heterogenen Regelfläche, welche dem heterogenen Blatt der  $p, V, T$ -Fläche (Nr. 22, 8a und 17c) entspricht. Verkleinert man, der Isophase entlang gehend,  $V$ , so nimmt die Menge der Flüssigkeit (Nr. 8d und Nr. 16b) im Verhältnis zu der des Dampfes zu wie  $br$  zu  $ra$ .

Die homogene Isotherme (nach *van der Waals*)  $adb$  liegt überall unter dieser Regelfläche und geht durch labile Zustände  $d$  (vergl. Nr. 16, Fig. 14); dieselben sind durch die Spinodale  $spin$ , die also auch Stabili-

bzw.  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p, T$ -Fläche als Polarreziproke in Bezug auf einen parabolischen Zylinder bzw. ein Rotationsparaboloid. Vergl. auch G. Mouret, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 265. Wie man aus einer Fundamentalfäche  $\mathfrak{F}$  eine zweite bekommt, indem man statt der Variable  $\alpha$  (insofern dies  $S$  oder  $V$  ist)  $\partial\mathfrak{F}_{\alpha\beta}/\partial\alpha$  als Variable einführt, oder umgekehrt in einem der beiden Potentiale bei  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$  ( $\mathfrak{F}_{Sp}$  oder  $\mathfrak{F}_{pT}$ , Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16) statt  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$  ( $p$  oder  $T$ ) ein  $\alpha$  ( $S$  oder  $V$ ) als Variable einführt, daselbst p. 7. Vergl. Nr. 14a und Fussn. 130.



Fig. 27, auch den Berührungspunkten der  $T$  entsprechend auf der  $U, V$ -Ebene geneigten Ebene mit der Isotherme  $T$  als Raumkurve (Nr. 59a), und weiter den Berührungspunkten  $a'$  und  $b'$  der an die Isotherme im  $\mathfrak{F}_{vT}, V$ -Diagramm (vergl. Fig. 28) gezogenen Doppeltangente.  $\mathfrak{F}_{vT}$  ist nämlich eine *Gibbs'sche* Tangentialkurve (Nr. 14). Es folgt aus Fig. 28 und der Integralformel (105) sogleich

$$\mathfrak{F}_{vT\text{liq}} - \mathfrak{F}_{vT\text{vap}} = \int_{v_{\text{vap}}}^{v_{\text{liq}}} - \frac{p}{T = \text{konst.}} dv = p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}). \quad (106)$$

Es ist diese Gl. ein besonderer Fall der Gl. (3). Dieselbe stellt das schon Nr. 17b behandelte *Maxwell'sche* Kriterium vor.

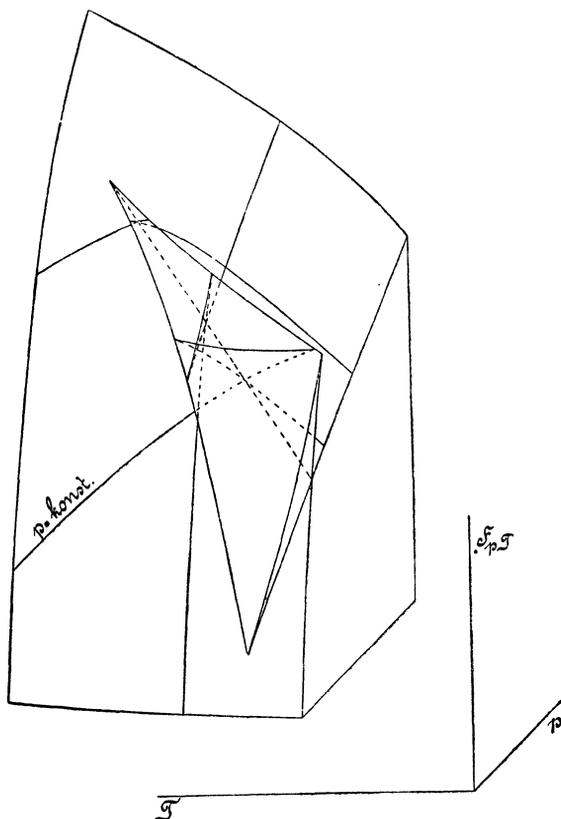


Fig. 29.

Setzt man in der Gl. (2) und in Fig. 3  $\alpha = s$ ,  $\beta = v$ , so kommt

$$s_{\text{vap}} - s_{\text{liq}} = \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}) \text{ oder } \lambda = T \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}), \quad (107)$$

die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung<sup>681)</sup> für die gesättigte Liquid-Gaskoexistenz.

Wir betrachten jetzt noch die graphische Darstellung dieser Koexistenz mit Hülfe des thermodynamischen Potentials (Abschnittes  $\mathfrak{F}_{pT}$  Fig. 22). Nach Nr. 14c, wo  $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_{sv}$ ,  $\alpha = s$ ,  $\beta = v$ , also  $\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F}_{pT}$  zu setzen, werden die Isothermen im  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$ -Diagramm für die koexistierenden Phasen einen Doppelpunkt (Fig. 25 und 28) aufweisen. Ebenso steht es mit den Isobaren im  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $T$ -Diagramm. Die  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$ ,  $T$ -Fläche wird mit den Isobaren in Fig. 29 (vergl. Fussn. 133) dargestellt<sup>682)</sup> <sup>683)</sup>.  $gr$  in Fig. 28 gibt die Grenzlinie; zu dieser ist das heterogene Gebiet im  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$ -Diagramm zusammengefallen (Nr. 8e); sie endet da im kritischen Punkt  $k$ , die Projektion der Grenzlinie auf der  $\mathfrak{F}_{pT}$ -Fläche auf die  $p$ ,  $T$ -Ebene gibt die *Dampfspannungslinie im  $p$ ,  $T$ -Diagramme*<sup>684)</sup> (vergl. Fig. 17). Figur 28<sup>685)</sup> <sup>686)</sup> <sup>687)</sup> erläutert die Bildung von Gl. (106), und den Zusammenhang des  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$  und des  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $V$ -Diagrammes, sowie deren Beziehung zum Gleichgewicht zweier Phasen<sup>688)</sup>.

## 62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums.

a) Bei den in Nr. 31 angestellten Betrachtungen über die mechanische

681) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138) und Fussn. 31.

682) Diese Fläche wurde schon gezeichnet von *P. Duhem*, Trav. et Mém. des Fac. de Lille 1 (1891), 5ième mémoire, p. 82.

683) Fig. 28 und Fig. 29 unterscheiden sich dadurch, dass in letzterer im kritischen Punkt  $k$   $s = 0$  angenommen ist (vergl. Fussn. 675), in der ersteren behufs der Deutlichkeit der Zeichnung für das dargestellte Gebiet überall  $s > 0$ .

684) Vergl. das  $p$ ,  $T$ -Diagramm der Isopyknen (Nr. 42); bei der Durchschneidung einer  $v$ -Linie mit der Grenz(Dampfspannungs)linie liest man die zu  $v$  als  $v_{vap}$  oder  $v_{liq}$  gehörende  $T_{koex}$  und  $p_{koex}$  ab.

685) Der kritische Punkt ist ein Punkt der Flecnodale, nicht aber der Spinodale, auf der  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ ,  $T$ -Fläche, und also kein Faltenpunkt (Nr. 12) für diese Fläche, die nicht eine Tangentialfläche, sondern eine aus Tangentialkurven (Nr. 14) gebaute Fläche ist.

686) Die Punkte  $c$  und  $e$  sind Rückkehrpunkte im  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$ -Diagramm.

687) Der kritische Punkt auf der  $\mathfrak{F}_{pT}$ ,  $p$ ,  $T$ -Fläche hat sehr eigentümliche Eigenschaften. Vergl. Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, p. 41.

688) *stab* ist die Stabilitätslinie, entsprechend *spin* von Fig. 27. Die Betrachtungen von *Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 114 (1905), p. 167, vergl. Fussn. 548, über die Stabilität der Phase für adiabatische u. s. w. Zustandsänderungen, sind unvollständig, weil nicht auf alle Änderungen, die innerhalb einer Phase, der keine Wärme zu- bzw. abgeführt wird, möglich sind, Rücksicht genommen wird.

Ähnlichkeit haben wir schon Moleküle in's Auge gefasst, in deren Innerm mechanische Vorgänge stattfinden <sup>295</sup>). Für die thermische Zustandsgleichung kommen diejenigen, welche die Ansammlung von Energie im Molekül bei steigender Temperatur nach Maassgabe der  $\kappa_A$  bestimmenden Freiheitsgrade betreffen, nur indirekt in Betracht, in so weit mit denselben nur die, gegen die durch Unterschiede in  $\kappa_A$  bedingten kleinen Abweichungen verschiedener normaler Stoffe vom Korrespondenzgesetze (vergl. Nr. 43 und Nr. 38, sowie Nr. 57) zusammenhängen (vergl. für diese Nr. 65). Sehen wir von letzteren ab, so ist also die Wärmetönung bei korrespondirenden isothermischen Prozessen eine korrespondirende, obgleich die gedachten und relativ bedeutenden Vorgänge im Molekül dies nicht sind. Anders ist es bei Prozessen mit sich ändernder Temperatur. Den Vorgängen im Molekül bei dieser Änderung entspricht bei korrespondirenden Änderungen eine Wärmemenge, welche im Allgemeinen nicht korrespondierend ist. Nur in dem Fall, dass das Verhältnis der gesammten Energiezunahme des Moleküls zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung, also  $\kappa_A$ , für die zu vergleichenden Stoffe denselben Wert hat, werden alle korrespondierend eingeleiteten und unter korrespondirenden äusseren Bedingungen fortgesetzten, kurz *korrespondierend geleiteten*, thermodynamischen Prozesse korrespondierend verlaufen. So z. B. die korrespondierend geleiteten adiabatischen. *Normale Stoffe mit demselben  $\kappa_A$*  (weniger streng: derselben Anzahl von Freiheitsgraden im Molekül) sind <sup>689</sup>) *nicht nur thermisch sondern auch thermodynamisch ähnlich*, d. h. korrespondirenden Wegen auf der  $p, V, T$ -Fläche entsprechen gleiche Entropieänderungen (Dimension nach  $[L Z M]$  Null, wenn die Temperatur als lebendige Kraft gemessen wird) und korrespondierende Änderungen der Energie <sup>690</sup>). Auf den reduzierten Energieflächen bilden sich korrespondierend geleitete Prozesse durch dieselben Linien ab.

Da der *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c, 90) bei kleinen Drucken (Nr. 90c) bei gewöhnlicher Temperatur für  $H_2$  positiv, für andere zweiatomige Gase negativ ist, folgt <sup>689</sup>) aus diesem Satz bei jenen Drucken ein

---

689) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 (wie schon in Nr. 20c erwähnt und in Fussn. 207 zitiert).

690) Auch abgeleitet von *G. Darzens*, Paris C. R. 123 (1896), p. 940, vergl. Fussn. 256.

Inversionspunkt <sup>691)</sup> dieses Effektes für diese letzteren sowie auch für  $H_2$  <sup>692)</sup>.

b) Es ergibt sich <sup>689)</sup> weiter, dass man nach diesem Satz die Anwendbarkeit von Apparaten für die Verflüssigung eines schwer zu verflüssigenden Gases angenähert studieren kann mit leichter zu handhabenden Gasen. Man hat dazu den Apparat zusammen mit dem speisenden Gas, d. h. zusammen mit dem eingeführten System von Molekülen, als ein einziges dem Ähnlichkeitssatz unterliegendes System aufzufassen, welches man mit einem andern korrespondierenden vergleicht <sup>693)</sup>. Wenn es z. B. gelingen soll, mit einem Apparat flüssigen Wasserstoff zu sammeln, so muss in einem korrespondierenden Apparat <sup>694)</sup> in einer korrespondierenden Zeit eine korrespondierende Menge von flüssigem Stickstoff sich sammeln, wenn man in den Apparat bei korrespondirender Temperatur eine korrespondierende Menge von diesem Gase unter korrespondirendem Druck einführt.

Vorversuche dieser Art waren es, die bei der Einrichtung des Wasserstoffzyklus (Nr. 20c) von *Kamerlingh Onnes* gemacht wurden. Auch *Dewar* (Nr. 20c) war bei seinen Versuchen, die zuerst zur Verflüssigung des Wasserstoffs führten, in dieser Richtung von dem *van der Waals'schen* Korrespondenzgesetz inspiriert <sup>695)</sup>.

Bei der Verflüssigung des Heliums (Nr. 20d) wurde wiederum nach dem soeben entwickelten Satz verfahren, indem als Ausgangspunkt für

691) Der in dieser Weise vorhergesagte Punkt war schon zu finden in den *van der Waals'schen* Formeln [a] p. 123. Vergl. auch die spätere Arbeit Fussn. 705.

692) Eine Abkühlung für  $H_2$ , aber bei Expansion von 110 Atm ins Vakuum, wurde zuerst von *Olszewski* beobachtet, *Krakau Anzeiger*, 1901, p. 453, *Ann. d. Phys.* (4) 7 (1902), p. 818. Vergl. Nr. 90a für die Frage, ob diese Versuche sich tatsächlich auf den *Joule-Kelvin*-Prozess beziehen.

693) Unter dem Ähnlichkeitssatz fallen auch die sehr komplizierten turbulenten Bewegungen, die, wie z. B. bei dem Wärmeaustausch in einer *Hampsonspirale* (Nr. 20c), für das Ergebnis sehr wichtig sein können. Man wird in anderer Hinsicht aber die Betrachtungen gewöhnlich durch geeignete Annahmen vereinfachen. So wird man z. B. bei einer kupfernen Regeneratorspirale die Leitung der Wand in der Länge = 0, in der seitlichen Richtung =  $\infty$  setzen.

694) Von korrespondierenden Dimensionen mit korrespondirender Wärmeleitung und weiter adiabatisch geschützt.

Bei den weiter im Text genannten Versuchen wurde der Stickstoff dem Sauerstoff vorgezogen wegen der mit letzterem bei Kompression auf 200 Atm bei Anwesenheit von Oel in den Pumpen zu befürchtenden Explosionen.

695) Vergl. *J. Dewar*, *Paris C. R.* 126 (1898), p. 1408, *Abstract opening address B. A.* 1902, p. 27.

die Einrichtung des Heliumzyklus die Erfahrungen mit dem eben erwähnten Wasserstoffzyklus dienten. Aus denselben war zu schliessen, dass es genügen würde, mit der Vorkühlung des Gases bis in die Nähe seines *Boyle*-Punktes (Nr. 76*b*), ungefähr das dreifache seiner kritischen Temperatur, zu gehen, um noch Flüssigkeit zu bekommen. Zwar bezogen diese Erfahrungen sich auf ein zweiatomiges Gas, da aber ein einatomiges, wenn kein anderer Unterschied als der von  $\kappa_A$  zwischen beiden besteht, leichter verflüssigt wird als ein zweiatomiges, war die einfache Übertragung auf das Helium, als wäre es zweiatomig, zum Vorteil des Versuchs. Für die Feststellung der Ähnlichkeitskoeffizienten (Nr. 38) dienten (vergl. Nr. 20*d*) Vergleichen von Isothermen von  $H_2$  und He (Nr. 38), insbesondere die Bestimmung des vorhin genannten *Boyle*-Punktes, dessen Temperatur nach dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz der kritischen proportional ist, und welcher sich als mit Hilfe von ins Vakuum verdampfendem flüssigem Wasserstoff erreichbar herausstellt.

63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche<sup>696</sup>). *a*) Während, abgesehen von den Deviationsfunktionen (Nr. 38), für sämtliche normalen Stoffe die gleiche reduzierte thermische Zustandsgleichung gilt, ordnen dieselben sich in Bezug auf die Fundamentalgleichungen in verschiedene Gruppen, von denen jede durch einen eigenen Wert von  $\kappa_A$  charakterisiert ist. Jede Gruppe hat dann, abgesehen von den Deviationsfunktionen und von den Änderungen von  $\kappa_A$  mit der Temperatur, eigene Fundamentalgleichungen und eigene Fundamentalflächen, deren Bau mit dem entsprechenden der andern Gruppen in einfacher Weise zusammenhängt. Die Energieflächen für die durch verschiedene Werte von  $\kappa_A$  charakterisierten Gruppen zeigen neben diesem Zusammenhang recht auffallend die Unterschiede der Fundamentalflächen für verschiedene Gruppen, in welchen sich das verschiedene thermodynamische Verhalten derselben ausspricht.

*b*) Setzen wir (vergl. Nr. 58*a*) für die verschiedenen Stoffe zur Vereinfachung  $dx_A/dT = 0$  und entsprechend Gl. (51) auch noch  $p = p_s t + p_e$ , wo  $p_s$  und  $p_e$  die reduzierten  $P_s$  und  $P_e$  von Nr. 42 sind, zählen wir die Energie und Entropie vom kritischen Punkte als

---

696) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).

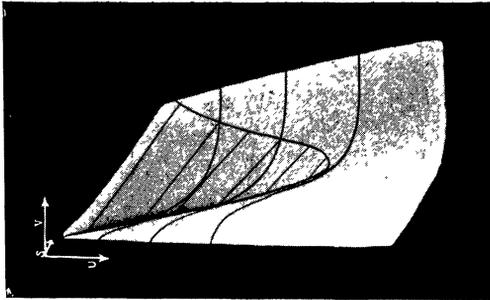


Fig. 33.

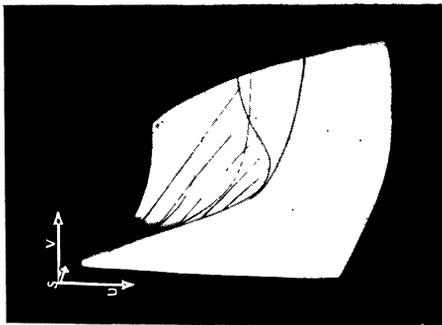


Fig. 32.

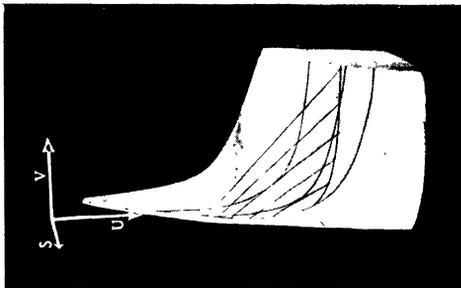


Fig. 31.



Nullpunkt (Nr. 53) ab<sup>697</sup>), während nach Nr. 26  $u = u(p_k v_k)^{-1}$  die reduzierte Energie, und  $s = T_k s(p_k v_k)^{-1} = K_4 sR^{-1}$  (also für verschiedene korrespondirende Stoffe in gleich verkleinertem Maassstab) die reduzierte Entropie darstellt, so erhalten wir die reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für verschiedene Stoffe, indem wir entsprechend

$$u = u_1 + u_2 \text{ und } s = s_1 + s_2 \quad (108)$$

die für alle gleiche *Isothermen-Raumkurve*

$$u_1 = - \int_1^v \mathfrak{p}_e dv, \quad s_1 = \int_1^v \mathfrak{p}_s dv \quad (109)$$

an der von  $x_A$  bestimmten logarithmischen *Leitlinie*

$$u_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} (t - 1), \quad s_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} \ln t \quad (110)$$

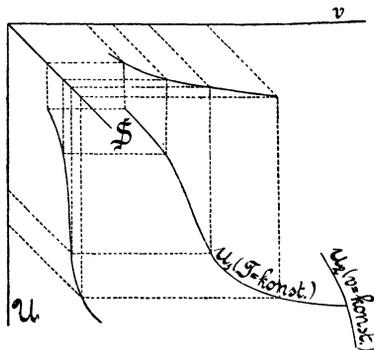


Fig. 30.

verschieben. Fig. 30 zeigt schematisch diese Konstruktion. In Tafel II Fig. 31, 32 und 33 sind die Flächen<sup>698</sup>) abgebildet, welche man erhält, wenn man für  $p$  die spezielle *van der Waals'sche* Form Gl. (18) nimmt, also

$$u_1 = 3 - \frac{3}{v}, \quad s_1 = K_4 \ln \frac{3v - 1}{2}, \quad K_4 = \frac{8}{3} \quad (111)$$

697) Entsprechend der Bemerkung von *H. A. Lorentz*, siehe *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 Fussn. 1. Allgemeiner könnte man von irgend welchen korrespondirenden Nullpunkten abzählen. Vergl. Fussn. 675.

Die Entropie, von einem korrespondirenden Nullpunkt aus gerechnet, hat als nach [LMZ] nicht dimensionirte Grösse (vergl. Nr. 62) für korrespondirende Zustände bei verschiedenen einander thermodynamisch ähnlichen (Nr. 62) Stoffen gleichen Wert.

698) Dargestellt ist der Teil in der Nähe des kritischen Zustandes. Auf den Flächen sind gezeichnet: in Fig. 31 die reduzierten Isothermen für  $t=1$ ,  $t=0,8$  und  $t=0,5$ , in Fig. 32 und 33 dieselben für  $t=1$ ,  $t=0,9$  und  $t=0,8$ .

setzt (vergl. Nr. 26), und zwar bezieht sich Fig. 31 auf Stoffe mit  $\kappa_A = 1,66$ , Fig. 32 auf solche mit  $\kappa_A = 1,20$ , Fig. 33 auf solche mit  $\kappa_A = 1,06$ .

c) Das Flüssigkeitsgebiet tritt, wie aus den Figuren deutlich, als ein Kamm auf der Fläche hervor. Dies trägt viel dazu bei, die *Gibbs'sche* Fläche zur anschaulichen und zusammenfassenden Darstellung sämtlicher

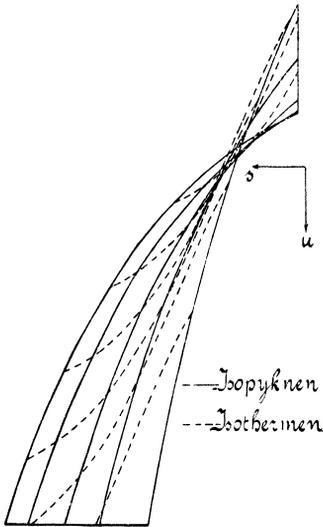


Fig. 34.

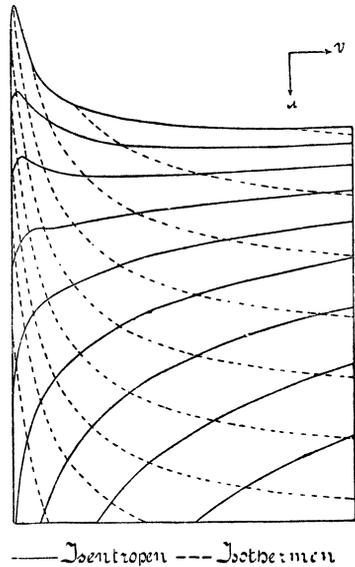


Fig. 35.

thermischen und kalorischen Eigenschaften des Fluidzustandes, sowie der Beziehung desselben zu dem festen Zustand besonders geeignet zu machen. (Vergl. weiter folgende Nr.  $\alpha$ ).

Der Flüssigkeitskamm wird bei niedrigen Temperaturen sehr scharf; dies entspricht (vergl. Nr. 58b) der starken Druckänderung, welche schon eine kleine Zusammendrückung der Flüssigkeit erfordert. In Fig. 32 und 33 Tafel II sieht man die Isothermen, welche sich (vergl. Fig. 34 mit Fig. 32) nach  $b$  bei der Verschiebung an der Leitlinie zu dem Kamm aneinander reihen, über den  $\frac{v}{v_0}$  Kamm laufen. Fig. 34, 35 und 36 erläutern den Bau der Fläche (für

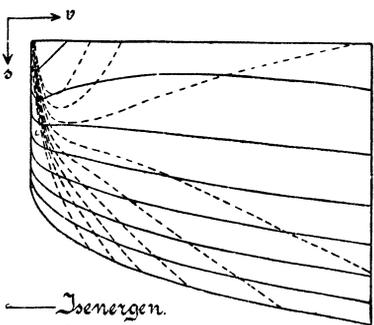


Fig. 36.

$\kappa_A = 1,41$ ) näher durch die Isopyknen und Isothermen im  $s, u$ -, die Isentropen und Isothermen <sup>699</sup>) im  $u, v$ - (Fussn. 511), und die Isenergen und Isobaren im  $s, v$ -Diagramm; die Konnodalen behandeln wir in folgender Nummer.

64. Die Konnodale auf der Energiefläche. *a*) Durch das charakteristische Hervortreten des Flüssigkeitskammes sind die *Gibbs'schen* Flächen bei ihrer theoretischen Bedeutung wie gemacht für die graphische Behandlung verschiedener Prozesse, welche aus dem Gas- oder dem Dampfzustand in den flüssigen führen, z. B. der Erscheinungen, welche von dem Vorzeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes (*b*) abhängen, und des isenthalpischen Prozesses (*c*), wenn dieser zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt. Die besondere Gestalt dieser Flächen für verschiedene Werte von  $\kappa_A$  kommt dabei am schärfsten zum Ausdruck in der Konnodale.

Der Konstruktion der Konnodale auf der *Gibbs'schen* Fläche mittels einer rollenden Glasplatte (graphische Methode mittels des Modells, Nr. 8*f*) ist, weil direkt an einer Isotherme auszuführen <sup>700</sup>), eine graphische Methode in der Ebene (Nr. 8*f*) vorzuziehen. *Kamerlingh Onnes* <sup>696</sup>) benutzte dazu das  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $V$ -Diagramm (Fig. 28) <sup>701</sup>), und fand dabei als Folgen (vergl. aber Nr. 83*c*) der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ : die *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 83 und 84), das Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 85) und für  $v_{\text{vap}}^{-1}$  als Funktion von  $t$  eine Parabel (vergl. weiter Nr. 86). In Fig. 37 sind die so erhaltenen  $v$ -Werte auf der kritischen Isotherme (---) durch die entsprechenden  $t$  angegeben. Man hat, um die in Gl. (108) und (109) angedeutete Konstruktion auszuführen, die Punkte dann nur noch dem Werte von  $s_2$  entsprechend an ihre Stelle zu schieben, um die Konnodalen für die verschiedenen  $\kappa_A$  zu erhalten.

699) Experimentell für Wasser dargestellt von *C. Dieterici*, Verh. d. D. physik. Ges. 6 (1904), p. 228, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 907. Vergl. auch *A. Schükarew*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 99.

700) Für mehrkomponentige Stoffe vergl. aber Nr. 66*a*.

701) Es wurde dabei nach einer, auch bei andren derartigen Konstruktionen zu verwendenden Methode sukzessiver Annäherungen verfahren (siehe die zitierte Arbeit).

b) Für die weitere Diskussion der Form der Konnodale benutzte *Kamerlingh Onnes* für  $t > 0,75$  Fig. 37, welche nach den Gl. (110) und (111) den entsprechenden Teil der Konnodalen im  $\mathfrak{S}$ ,  $\mathfrak{U}$ -Diagramm gibt, für niedrigere Werte von  $t$  das für diese besser geeignete  $\mathfrak{U}$ ,  $\mathfrak{S}$ -Diagramm, Fig. 38. Der Verlauf der Verdampfungswärme ist den Diagrammen sogleich zu entnehmen (vergl. weiter Nr. 87), wenn die  $t$ -Werte auf der Konnodale angegeben sind, wie es in diesen Figuren der Fall ist. Ebenso der Verlauf der spezifischen Wärmen von gesättigter

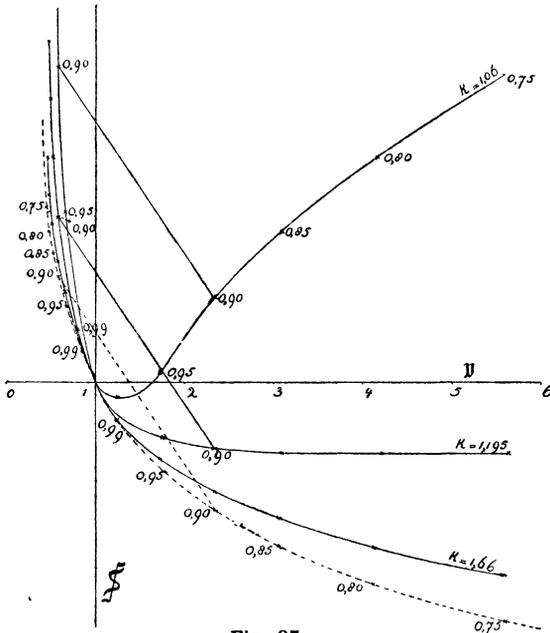


Fig. 37.

Flüssigkeit und Dampf,  $\gamma_{\text{liq}}$ ,  $\gamma_{\text{vap}}$ . Man findet, wenn nötigenfalls die Liquid-Gaskonnodale nach ihrer Durchschneidung mit der Solid-Gaskonnodale (Nr. 71, vergl. Nr. 70) genügend fortgesetzt gedacht wird,  $\gamma_{\text{vap}}$  in der Nähe von  $t = 1$  und bei niedrigen  $t$  stets negativ, bei grösserem  $x_A$  dasselbe über das ganze Gebiet, bei kleinerem  $x_A$  zwei Umkehrpunkte <sup>702)</sup>, zwischen denen  $\gamma_{\text{vap}}$  positiv <sup>703)</sup>. In Fig. 78 gibt die Kurve *v. d. W.*

702) Auf Grund von Enc. V, Art. *Bryan*, Gl. (139) und Messungen der Verdampfungswärme wurden zwei Umkehrpunkte als möglich vorhergesagt von *E. Mathias* [a], experimentell an  $\text{SO}_2$  konstatiert von demselben [d] (vergl. dazu Fig. 78).

703) Aus  $\gamma_{\text{vap}} = \gamma_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv_{\text{vap}}}{dT}$  leitet man bei der Voraussetzung, dass  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ , ab, dass das Maximum von  $\gamma_{\text{vap}}$  für verschiedene dem Korrespondenzgesetz unterliegende Stoffe bei derselben reduzierten Temperatur liege (vergl. Nr. 88b);

die Temperaturen der Umkehrpunkte von  $\gamma_{\text{vap}}$  für verschiedene  $\kappa_A$ , berechnet nach den Gl. (110) und (111) <sup>704</sup>). Die Diskussion siehe Nr. 88.

c) Unter den Prozessen, welche aus dem Dampf- oder Gaszustand in den Flüssigkeitszustand führen, ist der isenthalpische Prozess, wenn

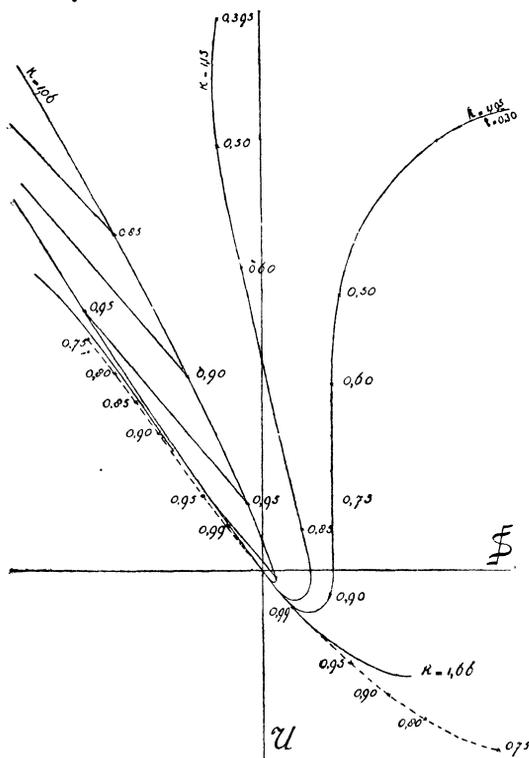


Fig. 38.

derselbe zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt, besonders wichtig. Für die Konstruktion der Isenthalpen (Nr. 53b) ist das  $u, v$ -Diagramm geeignet, dieselben ergeben sich als Ort der Berührungspunkte der Isentropen mit Tangenten aus einem Punkt der Achse  $v = 0$ . Fig. 39 zeigt die Isenthalpen aus Fig. 35 abgeleitet, zusammen mit den Isobaren und der Konnodale. Auf dieser Figur ist also der *Joule-Kelvin-Effekt* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, vergl. weiter diesen Art. Nr. 90) zu verfolgen. Es gehört hierzu das Isothermennetz, welches man Fig. 35 entnehmen und Fig. 39 überlagern kann. Die Isenthalpen im  $p, T$ -Diagramm wären hieraus durch Transformation des krummlinigen Netzes der  $p, T$ -Kurven in ein gradliniges und rechteckiges zu erhalten.

für die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  und  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  also bei der reduzierten Temperatur des Scheitels der Kurve der Umkehrpunkte *v. d. W.* in Fig. 78,  $t = 0,72$  (vergl. Nr. 88).

704) *H. Kamerlingh Onnes*, Fussn. 696. *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 536. Die Angabe *van der Waals* [d] p. 70, dass nur Umkehrpunkte für  $\kappa < 19/17$  vorkommen, sowie die Fig. 22 ebenda, sind nicht in Übereinstimmung mit der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  und  $\kappa_A = \text{konst.}$

Auf die Gasverflüssigung bezieht sich der Fall, dass die Isenthalpen mit der Konnodale zum Schnitt kommen.

Wenn man, wie soeben angedeutet, die Isothermen von Fig. 35

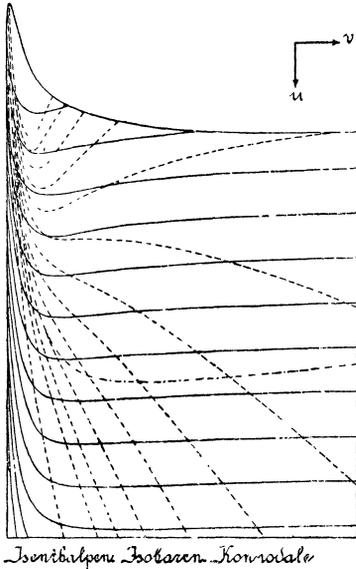


Fig. 39.

über die Isenthalpen von Fig. 39 legt, so zeigt sich, dass unter gewissen Umständen durch eine isenthalpische Ausdehnung eine Temperaturerhöhung, in andern Fällen eine Temperaturerniedrigung erfolgt. Nach *van der Waals* <sup>705</sup>) ist das Gebiet, in dem eine unendlich kleine isenthalpische Druckerniedrigung eine entsprechende Abkühlung gibt, im  $p, T$ -Diagramm nach höheren  $p$  begrenzt durch die *Kurve der Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes für unendlich kleine Druckunterschiede*, abgekürzt die *Kurve der differentiellen Inversionspunkte* <sup>706</sup>). Ebenso ist das Gebiet, in dem eine isenthalpische Expansion bis ins Vakuum

Abkühlung gibt, begrenzt durch die *Kurve der Inversionsdrucke für Expansion ins Vakuum* <sup>692</sup>) <sup>707</sup>). Vergl. weiter Nr. 90.

705) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1900.

706) Dieselbe schneidet nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ , die  $t$ -Achse ( $p = 0$ ) bei  $t = 27/4$ , was die höchste Inversionstemperatur ist. Bei niedrigen  $t$  endet sie von der Flüssigkeitsseite aus in der Dampfspannungslinie (vergl. Fussn. 707). Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz der Kurve der differentiellen Inversionspunkte (wobei aber zu beachten ist, dass die Expansion durch einen Reduzirhahn nur unter speziellen Bedingungen den *Joule-Kelvin*-Effekt richtig liefert, vergl. Nr. 90a und Fussn. 1107) als Ort der für die Abkühlung günstigsten Anfangsdrucke, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908), p. 18. Vergl. *J. E. Lilienfeld*, ZS. f. kompr. u. fl. Gase 13 (1911), p. 189. Vergl. auch *E. Vogel*, Diss. München (Berlin) 1910, p. 50 und *C. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 136.

707) Diese beiden Kurven wurden nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  gezeichnet [die erste auch schon von *A. W. Porter*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 554] von *J. D. Hamilton Dickson*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 126. Entgegen p. 139 von demselben ist zu bemerken, dass die von ihm gezeichneten Kurven nicht, wie tatsächlich die von *A. Witkowski*, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. Juli 1898, p. 282, und die auf Grund der *van der Waals*'schen

65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen. Bis jetzt haben wir (Fig. 31—39) nur durch Annahme der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung nach Nr. 58a schematisirte Figuren betrachtet. Die der Wirklichkeit entsprechenden reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für normale Stoffe im Fluidgebiet, welche mit Hülfe der reduzierten speziellen empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 36) und mit dem experimentellen  $\gamma_{vA}$  nach Nr. 55 und 56 konstruirt werden, unterscheiden sich, vergl. Nr. 63, 1. durch Differenzen der Leitkurve, die nicht nur mit dem Wert (wie in Nr. 63 allein berücksichtigt wurde), sondern auch mit der Änderung von  $\kappa_A$  mit der Temperatur zusammenhangen, 2. durch Differenzen der, jetzt als sich mit der Temperatur kontinuierlich ändernd aufzufassenden, beschreibenden Kurve, die mit den Deviationsfunktionen (Nr. 38) zusammenhangen und bei den verschiedenen Stoffen für jede Temperatur im Allgemeinen etwas verschieden sind.

Die von *van der Waals* auf Grund der Kompressibilität des Moleküls (Nr. 43b) gebrachte Verbindung zwischen  $\kappa_A$  und Eigentümlichkeiten der thermischen Zustandsgleichung (vergl. auch Nr. 57c) wird also hier einen Zusammenhang zwischen den unter 1. und 2. genannten Differenzen bedingen, die besonders im Lichte der *Einstein-Nernst'schen* Untersuchungen (vergl. Nr. 43d und 57f) wichtig geworden ist.

Man kann eine Darstellung der unter 2. genannten, also nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängigen Differenzen für sich, bekommen, indem man die jetzt mit der Temperatur sich etwas verändernden Isothermen im  $u_1, s_1, v$ -Diagramm (Nr. 63b) von einer für alle Stoffe fest angenommenen reduzierten Leitlinie aus darstellt. Es sind dann diese Flächen besonders geeignet, die aus den Deviationsfunktionen (Nr. 38) hervorgehenden Abweichungen von der Korrespondenz (Abschnitt **VIB**) der Dampfspannungen, Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichten, des *Cailletet-* und *Mathias'schen* Durchmessers, der Verdampfungswärmen, sowie der isothermen Unterschiede in den spezifischen Wärmen zusammenzufassen und in dem Formunterschied der in dieser Weise erhaltenen Konnodalen sehr deutlich zur Anschauung zu bringen. Der Nr. 34c behandelte Einfluss der kritischen Temperatur auf das Verhalten zum Korrespondenzgesetz würde hier dadurch zum Ausdruck

---

Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w$  und  $R_w$  und  $\gamma_{vA} = \text{konst. von } A$ . *Fliegner*, Zürich Vierteljahrsschr. naturf. Ges. 55 (1910), p. 203, gezeichneten, Isenthalpen darstellen.

kommen, dass die Flächen und ihre Konnodalen eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation aufweisen.

Statt dieser reduzierten Flächen und dieser reduzierten Konnodalen kann man auch die Flächen selbst in einer Flächenschaar und die Konnodalen selbst mit (behufs Angabe der Temperaturen) den Leitlinien, welche für jeden Stoff der angenommenen gemeinsamen reduzierten entsprechen, in einer Konnodalenschaar darstellen. Dieselben zeigen dann, abgesehen von den den Werten von  $p_k$  und  $T_k$  entsprechenden Dilatationen, ebenfalls eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation.

### b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche*  $\psi$ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische<sup>242</sup>) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der  $\mathfrak{F}_{vTx}$ ,  $v$ ,  $x$ -Fläche (weiter abgekürzt zu  $\psi$ -Fläche) hervorgehoben hat, sind diese graphischen Methoden mittels des Modells (Nr. 8f) für die Behandlung der mehrkomponentigen Stoffe von besonderer Wichtigkeit geworden. In der Tat sind die *Gibbs'schen* Tangentialflächen (Nr. 10) besonders geeignet, für die mehrkomponentigen Stoffe das Kontinuitätsprinzip zum Ausdruck zu bringen, indem sie die manchmal verwickelten Verhältnisse besonders klar vor Augen führen (vergl. Nr. 6b). Für die zahlenmäßige Ableitung der Koexistenzbedingungen aus der Zustandsgleichung ist sogar das realisierte Modell ein im Allgemeinen fast unumgängliches Hilfsmittel<sup>708</sup>) (für einkomponentige Stoffe reichen Konstruktionen an ebenen Kurven aus, vergl. Nr. 64a). Und weil die Koexistenzbedingungen für die Prüfung der Zustandsgleichung ein sehr scharfes Kriterium geben, werden die Flächendarstellungen für die Kenntnis derselben, und besonders für Aufklärung über die Bedeutung von  $a_{wab}$  und  $b_{wab}$  (Nr. 25 und Fussn. 246) mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

b) Von den Tangentialflächen für zweikomponentige Stoffe<sup>98</sup>) kommt vor allen die *van der Waals'sche*  $\psi$ -Fläche in Betracht<sup>709</sup>), deren

---

708) Für graphische Methoden in der Ebene vergl. Nr. 67c. Die zu ihrer Anwendung nötigen Kurven verlangen aber, wenn nicht vom Modell abgeleitet, verwickelte Rechnungen.

709) Weil sie als Projektion das für die Beurteilung der koexistierenden Phasen wichtige  $v$ ,  $x$ -Diagramm liefert.

Wichtigkeit durch die im Folgenden öfters zu erwähnenden Arbeiten *Kuener's* hervortrat. Ihre Gleichung wird aus Nr. 53a und c, Nr. 1c, mit  $\gamma_{v_{AM}x}$  nach Nr. 54e abgeleitet<sup>710</sup>) zu :

$$\psi_M = \int_{T_0}^T \gamma_{v_{AM}x} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{v_{AM}x}}{T} dT + R_M T \left\{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right\} - \int_{v_{0M}}^{v_M} p_x dv_M, \quad (112)$$

indem vorausgesetzt wird, dass der Nullzustand für  $U$  und  $S$  für beide Komponenten bei  $T_0$ ,  $v_0$  gewählt wird (Nr. 53c). Die Temperaturintegrale von Gl. (112) stellen bei der Annahme Gl. (96) eine lineare Funktion von  $x$  dar, ihre Fortlassung bildet eine lineare Transformation der  $\psi$ -Fläche und bedingt also nach Nr. 10a keine Änderung der Konstruktion der koexistirenden Phasen. Wir verstehen weiter unter  $\psi_M$  die rechte Seite von Gl. (112) mit eventuell jedesmaliger Fortlassung von linearen Funktionen von  $x$ , und unter  $\psi$  die entsprechende Grösse für eine nicht festgesetzte Quantität des Gemisches.

c) Die  $\psi$ -Fläche einer bestimmten Temperatur  $T$  für die Gemische eines bestimmten Stoffepaares kann nach  $b$  konstruiert werden, wenn die Zustandsgleichung dieser Gemische für  $T$  gegeben ist, z. B. durch  $B$ ,  $C$  . . . von Gl. (31) als Funktionen von  $x$ <sup>711</sup>). Für die qualitative Diskussion (vergl. Nr. 22) wird manchmal die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  unabhängig von  $v$  und  $T$  zu Grunde gelegt (vergl. auch Fussn. 245). Bei Anwendung, der gewünschten Genauigkeit entsprechend, des Gesetzes übereinstimmender Zustände (vergl. Nr. 33b) ergibt sich die  $\psi$ -Fläche aus der Kenntnis

710) *J. D. van der Waals* [b] p. 9, 93.

711) Als ein erster Schritt zur Bestimmung dieser  $x$ -Funktionen sind die Kompressibilitätsbestimmungen bei Dichten, bei denen das Glied mit  $C$  nicht in Betracht kommt oder nach dem Gesetz korrespondirender Zustände auskorrigiert werden kann (vergl. Nr. 44a), zu betrachten, wie die für Gemische von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  von *W. H. Keesom* [a] p. 27, von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19 (vergl. auch Fussn. 330). Dass dieselben in erster Annäherung eine Funktion zweiten Grades in  $x$  liefern, wäre als eine Bestätigung von Gl. (15) und (16) anzusehen (vergl. aber Fussn. 713). Bestimmungen, wie die von *U. Lala*, Toulouse Ann. de la Fac. des Sc. 5 G (1891), bei etwas höheren Drucken (vergl. Nr. 52), wären dann geeignet,  $C$  als Funktion von  $x$  zu ergeben.

von  $p_{kx}$  und  $T_{kx}$  (Nr. 26c) und der reduzierten Zustandsgleichung für die reduzierten Temperaturen  $t_x = T/T_{kx}$ , indem z. B. aus Gl. (112) mit Fortlassung nach  $b$ :

$$\frac{\psi_M}{R_M T} = (1-x) \ln (1-x) + x \ln x - \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v \nu t_x \, d\nu + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}} \quad (113)$$

abgeleitet und zur Darstellung gebracht wird <sup>712)</sup> <sup>713)</sup>.

Tafel III Fig. 40—42 stellen so konstruierte  $\psi$ -Flächen für Gemische von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3 \text{Cl}$  vor, und zwar Fig. 40 bei  $100^\circ \text{C}$  (vergl. Fussn. 726), Fig. 41 bei  $9,5^\circ \text{C}$ , Fig. 42 bei  $-25^\circ \text{C}$ . Fig. 43—45 Tafel IV ebenso für Gemische von  $\text{C}_2 \text{H}_6$  und  $\text{N}_2 \text{O}$  bei  $5^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $26^\circ \text{C}$  <sup>714)</sup>.

712) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904).

713) In nächstfolgender Annäherung sollten die Deviationsfunktionen (Nr. 38) in Rechnung gebracht werden. Die Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 38d) als Funktion von  $x$  siehe *W. H. Keesom* [a] p. 71. Es wären aus diesen die Fundamentalwerte  $a_{wfx}$  und  $b_{wfx}$  (Nr. 38c) abzuleiten und mit  $a_{wfa}$  u. s. w. (Nr. 25) in Verbindung zu bringen. Die für  $v_{kx}$  gefundene Funktion dritten Grades gibt eine weitere Annäherung als Gl. (16). Vergl. hierzu auch *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*, Leiden Comm. Nr. 59b (1900), p. 32, *C. H. Brinkman*. Diss. Amsterdam 1904, p. 74. Auch die Abweichungen von  $B_x$  von einer Funktion zweiten Grades: *W. H. Keesom* [a] p. 27, *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19, vergl. Fussn. 711, sind hiermit in Übereinstimmung.

Betreffs  $a_{wab}$  wäre zu bemerken, dass unter Umständen dasselbe viel grösser als  $a_{waa}$  und  $a_{wbb}$  werden kann. Solche Fälle dürften Lösungen von  $\text{HCl}$  und von  $\text{NH}_3$  in Wasser darstellen. *Van der Waals* findet in derartigen Fällen (einer freundlichen Mitteilung nach) alle Veranlassung, um  $a_{wab}$  in zwei Teile zu spalten, einen stärkeren und einen schwächeren, die verschiedene Gesetze befolgen. Dies stimmt mit unserer Auffassung in Nr. 31b, 32, dass neben *Boltzmann-van der Waals*-schen auch *Boltzmann*'sche Kräfte auftreten können (vergl. Fussn. 328), von denen letztere den Kräften, welche die Assoziation bedingen, ähnlich sind (vergl. Fussn. 347). Die Verteilung in diese beiden Teile wird nach Nr. 47b zu fassen sein (vergl. Fussn. 528).

714) Die Fläche Fig. 40 wurde von *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900) nach Messungen von *J. P. Kuenen* [a] modelliert, vergl. auch denselben und *M. Reinganum*, Comm. Leiden Nr. 59b (1900), Fig. 41 von *Ch. M. A. Hartman*, Leiden Comm. Nr. 64 (1900), mit der Zustandsgleichung nach Gl. (81) und  $b_c$  nach (82) zum Vergleich mit Messungen von ihm selbst, Leiden Comm. Nr. 43 (1898), Fig. 42 von *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Fussn. 712, nach Gl. (113) und (34), Fig. 43—45 von *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) nach Messungen von *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 16 (1895), *Phil. Mag.* (5) 40 (1895), p. 173.

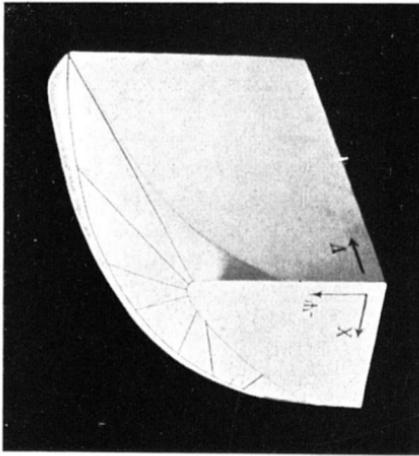


Fig. 42.

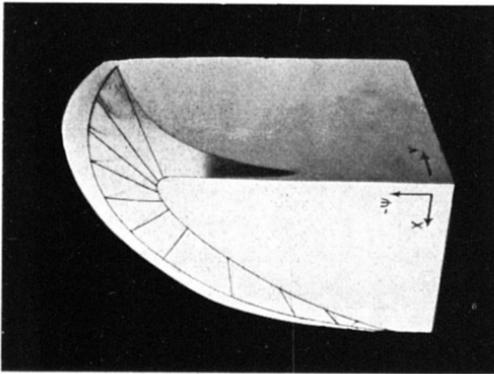


Fig. 41.

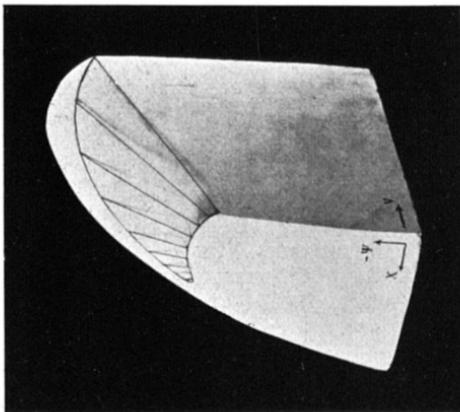


Fig. 40.



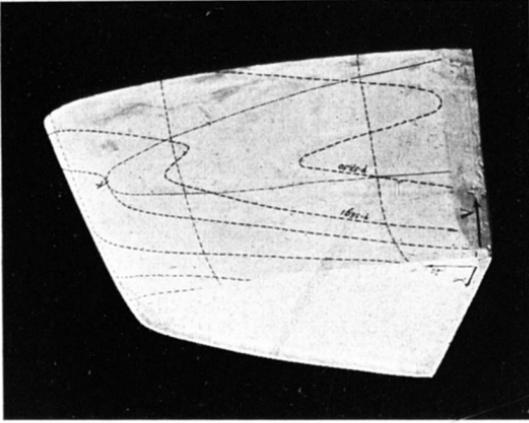


Fig. 45.

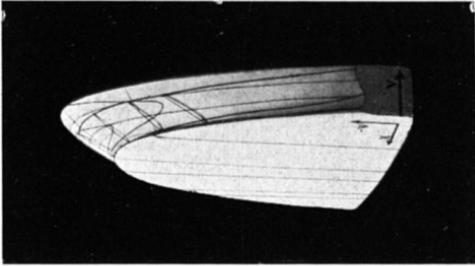


Fig. 44.

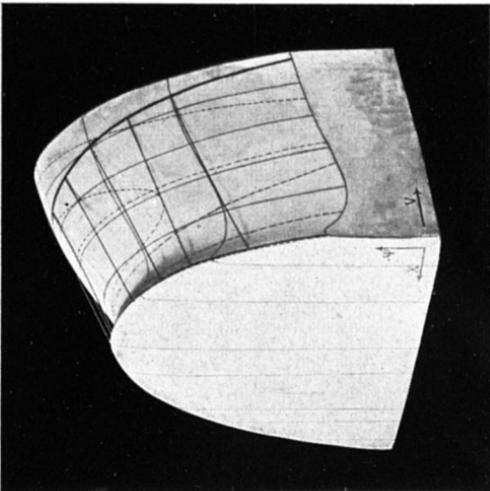


Fig. 43.



d) Die Gestalt der Isopyknen und der *Isomignen* <sup>715)</sup> ( $x = \text{konst.}$ ) ist an den Flächen (Tafel III und IV Fig. 40—45) deutlich. Fig. 46 gibt

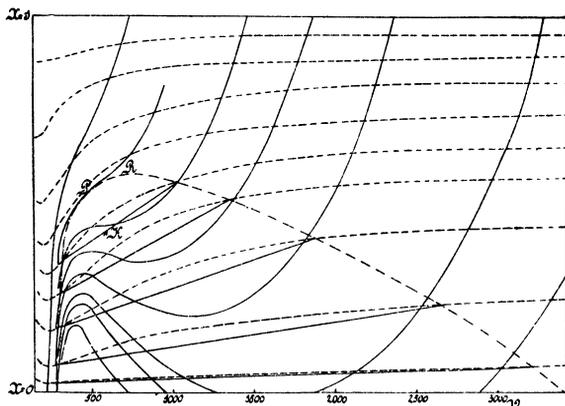


Fig. 46.

die Isobaren und die *Substitutionspotentialkurven* oder abgekürzt *Substitutionskurven* <sup>716)</sup>:  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  [nach der van der Waals'schen Bezeichnungs-

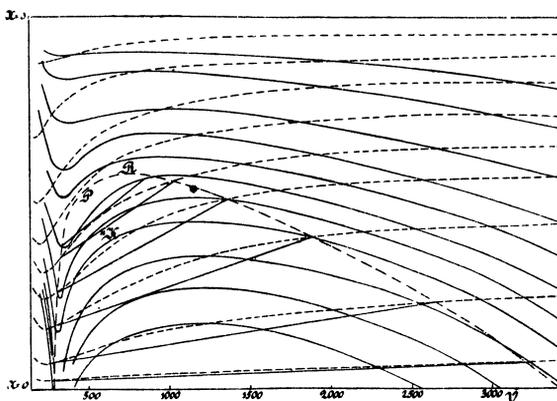


Fig. 47.

weise <sup>717)</sup>  $= q] = \text{konst.}$  (-----), Fig. 47 dazu die *Potentialkurven der zweiten Komponente* (vergl. Nr. 67a), abgekürzt *Potentialkurven* <sup>716)</sup>:

<sup>715)</sup> H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), p. 13.

<sup>716)</sup> H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 59a (1900), p. 15 und 16.

<sup>717)</sup> J. D. van der Waals [e] Dez. 1906, p. 542.

$\psi_M - x \frac{\partial \psi_M}{\partial x} - v_M \frac{\partial \psi_M}{\partial v_M} = M_b \mu_b = \text{konst.}$  ( $v$  ist in 100 000<sup>sten</sup> Teilen des theoretischen Normalvolumens angegeben).

Die Eigenschaften dieser Kurven wurden von *van der Waals* <sup>126)</sup> eingehend diskutiert und für die Ableitung allgemeiner Sätze über den Verlauf der Falten angewandt (vergl. Nr. 13b und weiter Nr. 68c).

Im Isobarendiagramm (Fig. 46) wird der kritische Punkt  $K$  bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 9b, vergl. auch Fussn. 251) für die Temperatur der Fläche gegeben durch den Inflexionspunkt mit einer der  $v$ -Achse parallelen Tangente <sup>718)</sup>.

Man findet die Konnoden als zwei oder mehr zusammengehörende Punkte, in denen dieselbe Isobare, Substitutions- und Potentialkurve zusammenkommen <sup>719)</sup>. Die Spinodale wird gefunden als Ort der Berührungspunkte von Substitutions- und Potentialkurven (vergl. Nr. 13b).

e) Nach Gl. (113) geht eine  $\psi$ -Fläche in die für eine andere Temperatur über, indem man die (für jedes  $T$  von entsprechenden  $t_0$  und  $t_1$  begrenzte) den reduzierten Temperaturen  $t_x$  entsprechende Kurvenschaar

$$- \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v p_{t_x} dv \text{ über die Leitlinie } (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}}$$

herüberschiebt <sup>720)</sup>. Die Vergleichung der auf einander folgenden  $\psi$ -Flächen für verschiedene Temperaturen führt zu Betrachtungen über das Entstehen und das Verschwinden von Falten, vergl. *Korteweg* [a, b] und diesen Art. Nr. 11, 12, 13.

67. *Van der Waals' Methode zur Ableitung der heterogenen Gleichgewichte zweikomponentiger Stoffe* <sup>721)</sup>. Die Querfalte in der  $\psi$ -Fläche. Einfluss einer kleinen Quantität Beimischung zu einem einkomponentigen Stoffe auf die Koexistenzbedingungen. a). Die Fig. 40, 41, 42 Tafel III zeigen die Entwicklung bei sinkender Temperatur

718) Die Lage von  $K$  bestimmt  $x_{KT}$ , analog die von  $P$  und  $R$   $x_{PT}$  und  $x_{RT}$ , d. h. den Gehalt, für welchen bei bestimmter Temperatur das Gemisch die Eigenschaft des Punktes  $K$ ,  $P$  oder  $R$  aufweist.

719) Vergl. Nr. 13b. Eine andre Konstruktion vergl. Fussn. 128 und Nr. 67c.

720) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), p. 10.

721) Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes müssen wir uns auf die Anführung der wichtigsten Begriffe der *van der Waals'schen* Theorie der binären Gemische beschränken. Die sehr einseitige Wahl von dem, was ausser diesem weiter

einer *Querfalte* in der  $\psi$ -Fläche. Es gibt diese durch die Berührungspunkte der doppeltberührenden Ebenen (siehe in der Fig. die Berührungsebenen, Fussn. 97, oder Isophasen, Nr. 8c) die koexistierenden Gas- und Flüssigkeitsphasen.

Die Berührungsebene schneidet (vergl. Fig. 48 und Fussn. 724) auf den beiden Achsen  $x = 1, v = 0$ , und  $x = 0, v = 0$  der  $\psi_M$ -Fläche (Nr. 66b) Stücke ab, die gleich  $M_a \mu_a$  bzw.  $M_b \mu_b$  sind, wo  $\mu_a$  und  $\mu_b$  die Potentiale der Komponenten (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 26) vorstellen (vergl. Nr. 66d). Aus Gl. (2) mit  $\mathfrak{F}_{pT} = \zeta$ <sup>95</sup>) für  $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$  folgt die *van der Waals'sche* Gleichung<sup>722</sup>)

$$\left\{ \frac{v' - v''}{x' - x''} - \left( \frac{\partial v'}{\partial x'} \right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx'} = \left( \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} \right)_{pT}$$

bzw.

$$\left\{ \frac{v' - v''}{x' - x''} - \left( \frac{\partial v''}{\partial x''} \right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx''} = \left( \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial x''^2} \right)_{pT},$$

welche die Änderung der sich auf das Zweiphasengleichgewicht beziehenden Größen  $p$  und  $x'$  bzw.  $x''$  bei der Temperatur  $T$ <sup>723</sup>) angibt.

Die Entwicklung der Falte wird auch gezeigt von den Isobaren im  $\mathfrak{F}_{pTx}$ ,  $x$ -Diagramm für  $T = \text{konst.}$ , Fig. 48 (schematisch)<sup>724</sup>). Fig. 49 (schematisch) zeigt in der  $v, x$ -Projektion das Ausbreiten der Querfalte bei fallender Temperatur<sup>725</sup>).

$P$ , Fig. 46 und 47, ist der Faltenpunkt der Querfalte in der

hervorgehoben wird, obgleich es vom Gesichtspunkte dieser Theorie für sich in Wichtigkeit öfters weit hinter anderem zurücksteht, wurde bestimmt durch das Verlangen, wenn möglich alles anzuführen, was sich direkt auf die quantitative (hier graphische) Prüfung der Zustandsgleichung zum Anbahnen von Rückschlüssen auf  $a_{wab}$  und  $b_{wab}$  bezieht. Für die eingehendere Behandlung verweisen wir auf *J. D. van der Waals* [b], *J. P. Kuenen* [b], *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b].

722) *J. D. van der Waals* [b] p. 43 Gl. A.

723) Für die von *Duhem*<sup>731</sup>) zuerst abgeleitete Gleichung, in welcher auch  $T$  veränderlich gedacht wird, vergl. Fussn. 731.

724) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Febr., März 1902, *J. P. Kuenen* [b] p. 29. Die Figur besteht (Nr. 14a) aus den Umhüllenden der Spuren der Berührungsebenen an den Punkten der Isobaren auf einer  $\psi$ -Fläche.

725) Dass der Flüssigkeitszweig der die Seite  $x = 1$  erreichenden Konnodale von der Geraden in der Richtung der kleineren  $v$  abweicht, deutet auf die Kontraktion bei der Mischung der Flüssigkeiten (vergl. Fussn. 741). Die Kurve  $\times \times \times \times$  ist der Ort der Faltenpunkte.

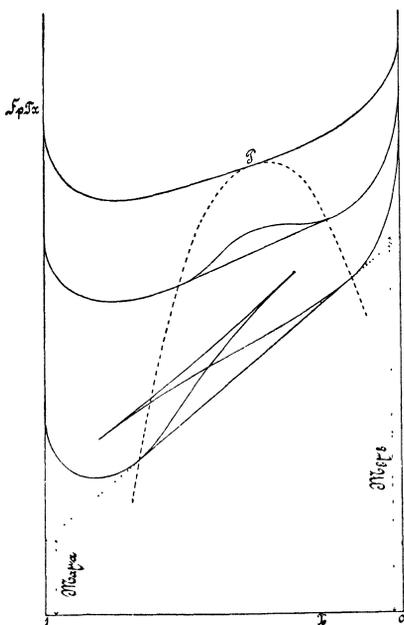


Fig. 48.

$\psi$ -Fläche Nr. 12)<sup>726)</sup>, in diesem Punkt werden die koexistierenden Phasen identisch und gehen also in eine kritische Phase (vergl. Nr. 9b) über<sup>727)</sup>.

Die isomignische (Nr. 66d) Kondensation verläuft bei der in Fig. 46 und 47 verwendeten Bezeichnungsweise für  $x < x_P$  normal, für  $x_P < x < x_R$  dagegen ist sie *retrograde*, wie *Kuenen*<sup>728)</sup> aus der *van der Waals'schen*  $\psi$ -Fläche ableitete, siehe Fig. 50 (schematisch), wo  $BC:AC$  (vergl. Nr. 8d) das Verhältnis der Zahlen der molekularen Gewichtsmengen (Nr. 1e) in der Flüssigkeits- und Dampfphase gibt<sup>729)</sup>, für  $x > x_R$  hat keine Kondensation statt. Man nennt  $R$  den *kritischen Berührungspunkt*<sup>730)</sup>.

726) In Leiden Comm. Nr. 59b (1900), *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*, wird der Teil einer  $\psi$ -Fläche in der Nähe des Faltenpunktes der Querfalte besonders dargestellt.

727) Die freie Oberflächenenergie wird in dem Faltenpunkt Null. Dementsprechend fand *Kundt*, Berl. Sitz.-Ber. Okt. 1880, p. 812, dass die kapillare Steighöhe einer Flüssigkeit durch Hineinpressen einer zweiten, bei der Versuchstemperatur im Gaszustand sich befindenden Komponente verkleinert wird. Hieraus schloss er auf die Möglichkeit, eine Flüssigkeit durch Hineinpressen eines Gases in den *Cagniard de la Tour'schen* Zustand (Nr. 16b) überzuführen, welcher Prozess von *A. van Eldik*, Leiden Comm. Nr. 39 (1897), der die Steighöhenmessungen bis an den Faltenpunkt fortsetzte, gedeutet wurde als die Bestimmung des der Versuchstemperatur entsprechenden Faltenpunktsdruckes. Fälle, in denen dieses nicht zu realisieren sein wird, diskutierten *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 16 (1907), p. 6 Fussn. 1.

728) *J. P. Kuenen* [a] p. 379, wo auch die experimentelle Verifizierung. Für den Einfluss der Gravitation vergl. *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), *W. H. Keesom* [a] p. 76 (vergl. Fussn. 572).

729) Die Ableitung des Verhältnisses zwischen den Volumina der Flüssigkeits- und der Dampfphase vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 128, *J. E. Verschaffelt*, Arch. Néerl. (2) 12 (1907), p. 225, Leiden Comm. Suppl. Nr. 19, p. 12, die graphische Darstellung experimenteller Ergebnisse: *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), *W. H. Keesom* [a], vergl. auch *F. Caubet*, Liquefaction des Mélanges Gazeux, Paris 1904, Pl. I Fig. 2 und 3, ZS. physik. Chem. 40 (1902), p. 304.

730) *J. P. Kuenen* [b] p. 61 nennt denselben den *zweiten* oder *höheren kritischen Punkt*, der Faltenpunkt ist dann der *erste kritische Punkt*.

b) Die Koexistenzbedingungen bei den verschiedenen Temperaturen

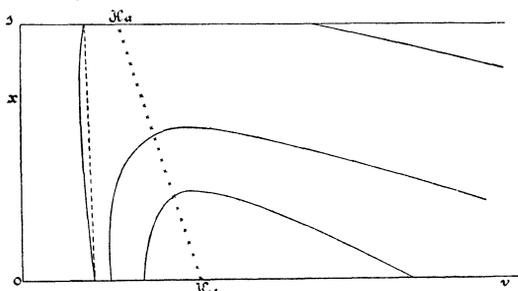


Fig. 49.

werden besonders klar dargestellt durch die  $p, T, x$ -Fläche der koexistirenden Phasen <sup>731</sup>). Figur 51 <sup>732</sup>) gibt mit den Dampfspannungslinien der Komponenten die verschiedenen isomignischen Durchschnitte

( $x = \text{konst.}$ ) <sup>733</sup>). Fig. 52 (schematisch) gibt die zugehörigen Durchschnitte  $T = \text{konst.}$ , also die Isothermen im  $p, x$ -Diagramm <sup>734</sup>), Fig. 53 (schematisch) die zugehörigen Durchschnitte  $p = \text{konst.}$ , die Isobaren im  $T, x$ -Diagramm <sup>735</sup>).

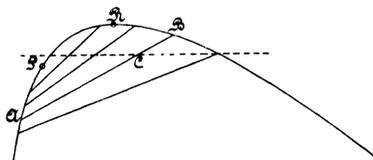


Fig 50.

<sup>731</sup>) P. Duhem, Thermodynamique et chimie, Paris 1902, nennt dieselbe die Grenzfläche und unterscheidet die den Flüssigkeits-, bzw. den Dampfphasen entsprechenden Blätter als *surface d'ébullition*, bzw. *de rosée*. Ihre Differentialgleichung: P. Duhem, Trav. et Mém. Fac. de Lille 3 (1894) Mém. No. 13 p. 53, J. D. van der Waals [b] p. 108, vergl. Fussn. 111. Eine Zeichnung der Fläche H. W. Bakhuis Roozeboom [b] p. 80. Vergl. auch Nr. 75a.

Die  $p, T, x$ -Fläche ist nur eine graphische Darstellung einer von zwei Variablen abhängenden Grösse ( $p, T$  oder  $x$ ). Die Gibbs'schen Fundamentalfächen dagegen schliessen thermodynamische Beziehungen ein (vergl. Nr. 6b). Dementsprechend dient die  $p, T, x$ -Fläche nur zur Darstellung, die  $\int v T x, v, x$ -Fläche aber zur Ableitung der Koexistenzbedingungen (vergl. Fussn. 882).

<sup>732</sup>) J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 13 (1894), für Gemische von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  entlehnt. Vergl. F. Caubet, Fussn. 729.

<sup>733</sup>) Diese Isomignen sind besonders geeignet, daran den Temperaturbereich der retrograden Kondensation (Unterschied der Abszissen von P und R) für jedes Gemisch abzulesen.

<sup>734</sup>) An diesen wie an den in Fig. 53 dargestellten Kurven <sup>735</sup>) ist die Zusammensetzung der koexistirenden Phasen einfach abzulesen. Vergl. für diese Kurven, auch für mehr verwickelte Fälle, besonders H. W. Bakhuis Roozeboom [b]. Von den in Fig. 52 gezeichneten Isothermen im  $p, x$ -Diagramm bringt der Flüssigkeitszweig der unteren (niedrigere Temperatur) die Mischung in allen Verhältnissen zweier Flüssigkeiten, jener der oberen die Gasabsorption zum Ausdruck. Ein dem letzteren analoger für den Fall, dass  $p_{x=0} = 0$  gesetzt werden kann, würde durch den sich der Tangente für  $x = 0$  an denselben anschliessenden Teil das Henry'sche Gesetz (vergl. dazu J. P. Kuenen [b]) zur Darstellung bringen.

<sup>735</sup>) Die beiden Zweige dieser Kurven bilden die für die Theorie der Destillation wichtigen Siedepunkts- bzw. Kondensationskurven, vergl. J. P. Kuenen [b] Vergl. auch Fussn. 734.

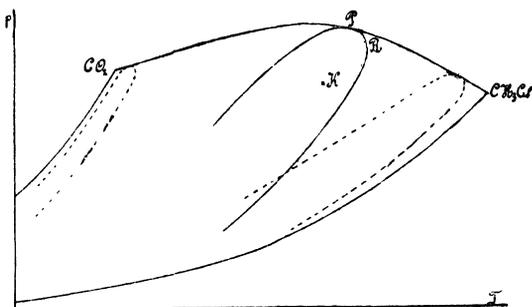


Fig. 51.

$K$  gibt in Fig. 51 für die gezogene Isomigne den kritischen Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung (Nr. 66d) an. Aus der Vergleichung verschiedener Isomignen mit den zugehörigen Punkten  $K$  erhellt, dass dieselben

nicht ähnlich sind und also die Koexistenzbedingungen binärer Gemische nicht korrespondiren (vergl. Nr. 33b) 736).

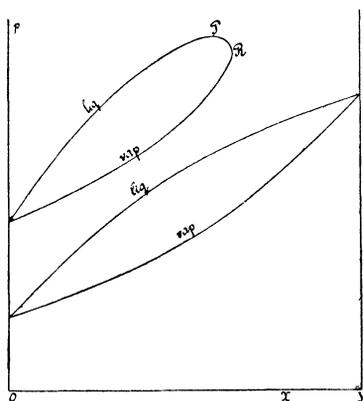


Fig. 52.

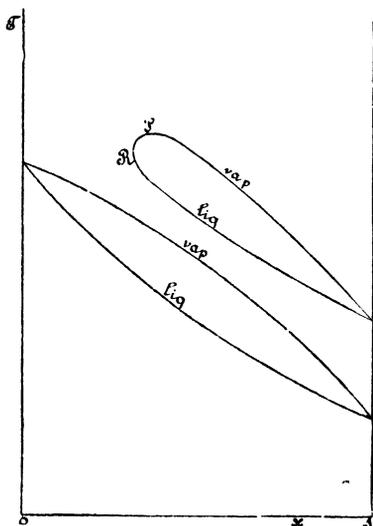


Fig. 53.

Die Enveloppe der Isomignen im  $p, T$ -Diagramm ist die *Faltenpunktskurve* 737). Die der Querfalte entsprechende Faltenpunktskurve 738) kann entweder die kritischen Punkte der beiden Komponenten stetig nach fortschreitender Temperatur verlaufend verbinden, oder ein Temperaturminimum oder -Maximum zeigen 739). *Hartman* 740) unterscheidet

736) Dasselbe gilt für Gemische von mehr als zwei Komponenten (Nr. 69).

737) Abgekürzt für *Faltenpunktskurve im  $p, T$ -Diagramm*.

738) Allgemeines über den Verlauf der Faltenpunktskurve *J. D. van der Waals* [e] Nov. 1897.

739) Für verwickeltere Faltenpunktskurven vergl. Nr. 68a.

740) *Ch. M. A. Hartman*, Diss. Leiden (1899), *J. phys. chem.* 5 (1901), p. 425, Leiden Comm. Suppl. Nr. 3.

nach dieser Eigenschaft *Gemische des ersten, zweiten und dritten Typus*. Fig. 43—45 Tafel IV stellen die  $\psi$ -Fläche für den zweiten Typus dar,

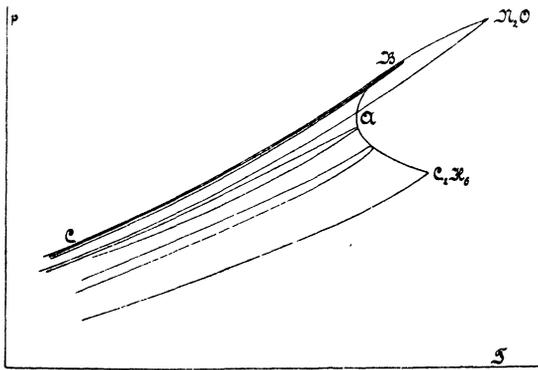


Fig. 54

Fig. 54 ist dazu das  $p, T$ -Diagramm der koexistierenden Phasen. Fig. 55 lässt das Zusammenziehen der Falte bei wachsender Temperatur sehen <sup>741</sup>). Bei Temperaturen unterhalb der *Minimalfaltentemperatur* überspannt die Querfalte die ganze

$\psi$ -Fläche, bei derselben teilt sie sich, indem ein homogener Doppelfaltenpunkt zweiter Art (Nr. 12b) auftritt, in zwei Falten. Im Allgemeinen ist in der einen dieser Falten die relative Lage von  $P$  und  $R$ , was  $v$  betrifft, wie in Fig. 46 und 47 und  $P_1$  und  $R_1$  in Fig. 56, in der andern  $v_P > v_R$ , siehe  $P_2$  und  $R_2$  in Fig. 56 <sup>742</sup>). Demgemäss unterscheidet *Kuenen* die *retrograde Kondensation* als *erster* und *zweiter Art* <sup>743</sup>). In Fig. 54 <sup>744</sup>) werden die Isomignen ausser durch die Faltenpunktskurve noch durch die Kurve  $CB$  umhüllt;

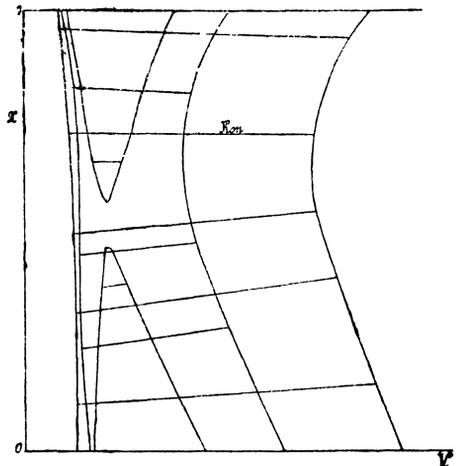


Fig. 55.

es ist dieses *die Kurve der Maximaldampfspannungen*, sie endet, die Faltenpunktskurve berührend, in  $B$ , wo für das betreffende Gemisch

<sup>741</sup>) *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) für Gemische von  $C_2H_6$  und  $N_2O$  entnommen. Der Flüssigkeitszweig der Konnodale deutet für diese Gemische auf Ausdehnung bei der Mischung der betreffenden Flüssigkeiten (vergl. Fussn. 725).

<sup>742</sup>) In dieser Fig. ist ein Teil der in zweien auseinandergefallenen Falte von Fig. 55 vergrößert und schematisch dargestellt.

<sup>743</sup>) Vergl. weiter *J. P. Kuenen* [b] p. 60 und 64. Vergl. auch Fussn. 746.

<sup>744</sup>) Für die  $p, X$ - und  $T, X$ -Diagramme vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 86 und 93.

Faltenpunkt, kritischer Berührungspunkt und kritischer Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung zusammenfallen <sup>745</sup>). Bei den Maximaldampfspannungen ist die Kondensation isobarisch und sind die koexistierenden Phasen isomignische <sup>746</sup>). Die betreffende Isophase, die wir die *Konowalow'sche* nennen werden, *Kon.* in Fig. 55, ist der *V*-Achse parallel <sup>747</sup>).

c) Die koexistierenden Phasen können durch eine Konstruktion in der Ebene (Nr. 8f, vergl. Nr. 66a) ermittelt werden (auch für die Nr. 68 zu behandelnden Fälle), indem sie z. B. nach *Kamerlingh Onnes* <sup>748</sup>) den Doppelpunkten der Potentialkurven (Nr. 66d) in einem *p, q* (Nr. 66d)-Diagramm entsprechen, oder nach *van der Waals* <sup>128</sup>), indem man auf die Substitutionskurven in einem *p, v*-Diagramm die *Maxwell'sche* Konstruktion (Nr. 17b) anwendet <sup>749</sup>).

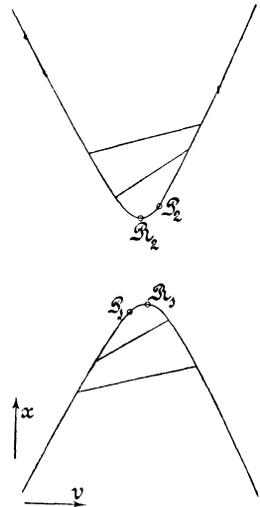


Fig. 56.

745) Da der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung, wegen  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \right)^2 < 0$  für  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ , nicht innerhalb des homogen stabilen Gebietes liegen kann (in *B* von Fig. 54, sowie für  $x=0$  und  $x=1$ , liegt derselbe an der Grenze dieses Gebietes), so geht aus dem *p, T*-Diagramm sogleich hervor, dass das Auftreten einer Minimalfaltentemperatur auch ein *Minimum der kritischen Temperatur bei ungeänderter Zusammensetzung* bedingt. *Van der Waals* [b] p. 20 leitete unter Zugrundelegung von Gl. (14), (15) und (16) die Bedingung ab, welcher  $a_{wab}$  und  $b_{wab}$  unterliegen müssen, damit letzteres auftritt, und zeigte, dass, wie in Fig. 54, dasselbe meistens mit der Erscheinung von Maximaldampfspannung zusammengehen wird.

746) Für *Maximalfaltentemperatur* und *Minimaldampfspannung*, die viel seltener vorkommen als die umgekehrten Erscheinungen, verweisen wir auf *J. P. Kuenen* [b] p. 90.

747) *D. Konowalow*. Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 49. Für die *Konowalow'sche* Isophase gilt das *Maxwell'sche* Kriterium, und sind dementsprechend, in der Annäherung, mit welcher das Korrespondenzgesetz für Gemische gilt (vergl. Nr. 33b),  $p_{koex}$ ,  $v_{vap}$ ,  $v_{liq}$  korrespondierende Größen, sodass dieselben jener Annäherung entsprechend dazu dienen können,  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$ ,  $T_{kx}$  für dieses spezielle  $x$  zu bestimmen (vergl. Nr. 33b).

748) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900).

749) Annäherungskonstruktionen an der Querfalte, besonders auch für Temperaturen, die beträchtlich unter der kritischen der Komponenten liegen, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), denselben und *Fl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907).

d) Die analytische explizite Ableitung der Koexistenzbedingungen steht im Allgemeinen aus. Nur ist man annäherungsweise in zwei Richtungen weiter gekommen. Erstens ist die explizite Gleichung jenes Teiles des Flüssigkeitsblattes der  $p$ ,  $T$ ,  $x$ -Fläche der koexistierenden Phasen, für den die koexistierenden Dampfphasen sich im *Avogadro*'schen Zustande befinden, abgeleitet<sup>750</sup>). Gl. (114) gibt dann bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens für  $T = \text{konst.}$  die Formel<sup>751</sup>)

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_{\text{vap}}} = \frac{x_{\text{vap}} - x_{\text{liq}}}{x_{\text{vap}} (1 - x_{\text{vap}})} \quad (115)$$

(vergl. weiter *f*).

e) Andererseits ist die Frage der koexistierenden Phasen in erster Annäherung behandelt für kleine  $x$  (oder  $1-x$ ); sind in erster Annäherung die thermischen Zustandsgleichungen der Gemische mit kleinem  $x$  als mit der thermischen Zustandsgleichung der Komponente  $x=0$  korrespondierend anzusetzen, so lassen sich alle Koexistenzbedingungen jener Gemische in erster Annäherung nach  $x$  ausdrücken mittels der thermischen Zustandsgleichung dieser Komponente und der zwei Grössen  $(dT_{kx}/dx)_{x=0}$  und  $(dp_{kx}/dx)_{x=0}$ , und analoges gilt für kleines  $1-x$ <sup>752</sup>). Die für diesen Fall ausgeführten Rechnungen sind von Bedeutung für die Aufklärung über die abnormalen Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas eines einkomponentigen Stoffes<sup>239</sup>) und für die Ableitung der Zustandsgleichung einer beschwerlich rein zu bekommenden einkomponentigen Substanz aus Messungen an einer nicht ganz reinen (vergl. Fussn. 49 und 239)<sup>753</sup>) und wurden die betreffenden Leidener Arbeiten<sup>752</sup>) teilweise auch bestimmt durch die geplante Anwen-

750) Wir verweisen auf *J. D. van der Waals* [b] p. 146 u. f., *J. P. Kuenen* [b] p. 45, 117 u. f.

751) *J. D. van der Waals* [b] p. 137. Formeln, die wesentlich mit dieser übereinstimmen, wurden abgeleitet von *P. Duhem*, *Ann. de l'Ec. norm. sup.* (3) 4 (1887), p. 9, 6 (1889), p. 153, *M. Margules*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 104 (1895), p. 1243, *R. A. Lehfeldt*, *Phil. Mag.* (5) 40 (1895), p. 397.

752) *J. D. van der Waals* [e] Mai, Juni 1895, Sept. 1905, p. 230, 240, 249, *W. H. Keesom*, *Leiden Comm.* Nr. 75 (1901), 79 (1902), [a], *J. E. Verschaffelt*, *Leiden Comm.* Nr. 81 (1902), *Suppl.* Nr. 6 (1903), vergl. auch *Suppl.* Nr. 7 (1903), *D. J. Korteweg*, *Amsterdam Akad. Versl.* Jan. 1903.

753) Anwendung auf Messungsergebnisse von *Kuenen* an Äthan: *W. H. Keesom*, *Leiden Comm.* Nr. 79 (1902), auf eigenen an  $\text{CO}_2$ : [a]. Die da gegebenen Formeln ermöglichen an der Dampfdrucksteigerung bei der isothermischen Kondensation den Gehalt an Beimischung zu beurteilen. Vergl. auch Fussn. 756.

ung auf die Korrektur experimenteller Zustandsgleichungen der Edelgase, von denen gefürchtet wurde, dass dieselben nicht rein darzustellen wären <sup>754)</sup> <sup>755)</sup>.

f) Sind die beiden vereinfachenden Annahmen von  $d$  und  $e$  zugleich erfüllt, so ergibt sich die Theorie der *verdünnten Lösungen*. Für diesen Fall geht Gl. (115) über in

$$\frac{p_{\text{koex}, x_{\text{vap}}, x_{\text{liq}}, T} - p_{\text{koex}, x_{\text{vap}} = x_{\text{liq}} = 0, T}}{p_{\text{koex}, x_{\text{vap}} = x_{\text{liq}} = 0, T}} = x_{\text{vap}} - x_{\text{liq}}, \quad (116)$$

die *Planck'sche* <sup>756)</sup> Formel für die *Dampfspannungserniedrigung* verdünnter Lösungen, aus der mit der *Clapeyron-Clausius'schen* Formel für die Hauptkomponente

$$T_{\text{koex}, x_{\text{vap}}, x_{\text{liq}}, p} - T_{\text{koex}, x_{\text{vap}} = x_{\text{liq}} = 0, p} = \frac{x_{\text{liq}} - x_{\text{vap}}}{\left(\frac{\lambda}{RT_{\text{koex}}^2}\right)} x_{\text{vap}} = x_{\text{liq}} = 0, p \quad (117)$$

für die *Siedepunktserhöhung* folgt <sup>756)</sup>.

Wir können nun den Fall denken, dass an der einen Seite der Fläche die Flüssigkeit schon in den glasigen Zustand übergeht, und werden so durch unsere Betrachtungen zum Fall der Lösung eines glasig festen Körpers in einer Flüssigkeit geführt, den wir sowie den Fall der Lösung eines kristallinen Körpers analog Abschn. V behandeln. Wir beschränken uns hier auf den Teil der Fläche, welcher dem gewöhnlichen fluiden Gleichgewichtszustand ganz nahe dem der

754) Vergl. die Anwendung auf Argon von G. A. Crommelin, Leiden Comm. Nr. 115 (1910), Diss. Leiden 1910.

755) Die Messungen *Verschaffelt's*, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), 47 (1899) beziehen sich auf den Fall, dass bei grosser Differenz der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten bei einer Temperatur, die noch wenig unterhalb der höchsten jener kritischen Temperaturen ist, die Falte noch kaum auf der  $\psi$ -Fläche zum Vorschein tritt Ein anderer Fall ist der, dass die Falte an der einen Seite schon eine äusserst grosse Ausdehnung hat, wie bei den Versuchen mit Heliumgemischen mit sehr wenig Wasserstoff beim Schmelzpunkt des letzteren. Noch weiter geht z. B. Quecksilber in Berührung mit Wasserstoff. Doch ist an der Lösung des Wasserstoffs in Quecksilber nach der Theorie wohl nicht zu zweifeln. Dieser Fall gehört schon zu den in  $f$  behandelten.

756) M. Planck, ZS. physik. Chem. 2 (1888), p. 405. Der *Nernst'sche Verteilungssatz*, W. Nernst, ZS. physik. Chem. 8 (1891), p. 110, [c] p. 490, gibt für die hier behandelten Fälle die Beziehung  $x_{\text{liq}} : x_{\text{vap}} = \text{konst.}$  bei gegebenem  $T$ . Vergl. W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), p. 5 u. f., für den Wert dieses Verhältnisses für die in  $e$  behandelten Fälle (vergl. Fussn. 753).

reinen Flüssigkeit entspricht, unter der Voraussetzung, dass  $x_{\text{vap}} = 0$ . Dann folgen aus Gl. (116) und (117) die *van 't Hoff'schen* Dampfspannungserniedrigungs- und Siedepunkterhöhungsgesetze, auf welche auch die Einführung des osmotischen Drucks führt<sup>757)</sup><sup>758)</sup>. Für die Erforschung der Zustandsgleichung haben die hier erwähnten Erscheinungen, in welchen alles spezifische der Stoffe bis auf die molekulare Menge wegfällt, auch nur insofern Bedeutung, als dieselben benutzt sind, um auf das Molekulargewicht der Komponente, dessen Konzentration in der Dampfphase Null ist, also auf dessen  $R_w$  bei sehr niedriger reduzierter Temperatur (im festen Zustand) zu schliessen.

68. Die Längsfalte u.s.w. der  $\psi$ -Fläche für den fluiden Zustand<sup>759)</sup>.

a) Schon bei der ersten Aufstellung seiner Theorie zog *van der Waals* ein komplizierteres Verhalten der Falten in der  $\psi$ -Fläche in

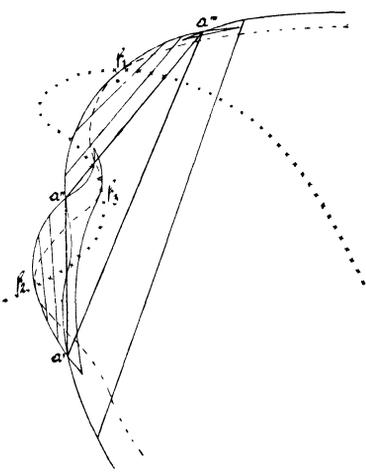


Fig. 57.

Betracht, indem er, vergl. das schematische Modell *van der Waals* [b] p. 23, ausser der Querfalte (Nr. 67) eine in der Hauptsache der  $v$ -Achse parallel nach der Seite der kleinen Werte von  $v$  verlaufende *Längsfalte* annahm. Es bedingt diese die Koexistenz zweier Flüssigkeitsphasen bei *beschränkter Mischbarkeit* der Komponenten im flüssigen Zustande und kann mit der Querfalte zum dreiphasischen Gleichgewicht führen (vergl. Nr. 13a). Angesichts des für diesen Artikel vorgesehenen Raumes<sup>721)</sup> verweisen wir für dieselbe auf die Arbeiten

von *van der Waals*, *Kuenen*, *van Laar*<sup>760)</sup>. Nur stellen wir in Fig. 57

757) *J. H. van 't Hoff*. ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 481.

758) Das Sinken des Druckes durch die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes ergibt sich unmittelbar aus dem Steigen des Potentialabschnittes, wenn man die Berührungsebene für diesen Fall von der Seite  $x = 0$  auf die  $\int v T x$ -Fläche übergehen lässt.

759) Die Berücksichtigung der festen Phasen vergl. Nr. 75.

760) *J. D. van der Waals* [b], vergl. auch Fussn. 122, *J. P. Kuenen* [b], *J. J. van Laar* [c], auch Amsterdam Akad. Versl. 1905 Jan. p. 573, März p. 660, 685, Mai p. 14, Dez. p. 582, 1906 Sept. p. 227, Arch. Teyler (2) 9 (1905), p. 369, (2) 10

(schematisch) das Heraustreten einer *Seitenfalte* mit Faltenpunkt  $f_2$  aus der Querfalte als *Hauptfalte* dar. Es ist  $\times \times \times \times$  die Faltenpunktskurve im  $x, v$ -Diagramm (vergl. Nr. 67b), - - - - die Spinodale und  $a'a''a'''$  das isophasische Dreieck (Nr. 8d) für die Temperatur  $T$ ,  $f_3$  ist ein *verborgener* (nicht realisirbarer) *Faltenpunkt*<sup>115</sup>).

Die Gestalt der Faltenpunktskurve und das Auftreten der Dreiphasengleichgewichte werden, wie *van der Waals* bei seinen allgemeinen

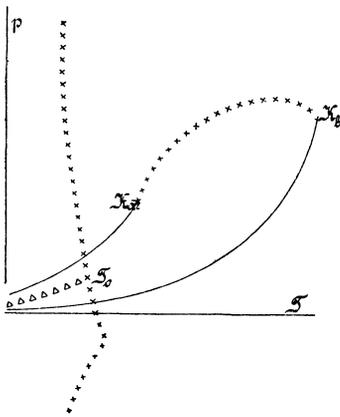


Fig. 58.

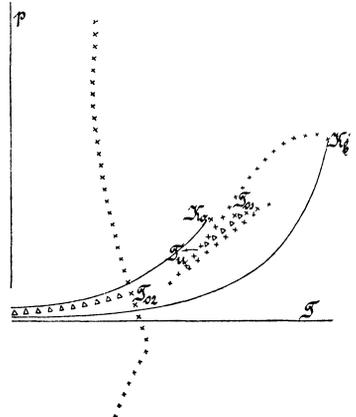


Fig. 59.

Untersuchungen gezeigt hat (vergl. c), stark beeinflusst durch den Wert der Grösse  $l_w = a_{wab}^2 - a_{waa} a_{wbb}$ . Je nach dessen Wert zeigt sich eine grosse Verschiedenheit von Fällen, die nach c zu behandeln sind. Um ein Beispiel für den Einfluss der Verhältnisse  $T_{ka}/T_{kb}$  und  $p_{ka}/p_{kb}$  zu geben, wollen wir uns Fälle denken, in denen  $l_w = 0$ <sup>245</sup>. Fig. 58, 59 und 60 (schematisch) stellen nach *van Laar*<sup>760</sup> einige Typen

(1905), p. 19, (1906), p. 109, (2) 11 (1907), p. 51. Auch *J. Timmermans*, Diss. Bruxelles 1911.

Die Fig. 12, vergl. auch *Kuener* [b] p. 147, kann annähernd zur Erläuterung des dreiphasischen Gleichgewichts von Gemischen von Äther und Wasser dienen.  $b''e'''c''$  wäre die Projektion auf der  $x, v$ -Ebene des Dampfzweiges der Konnodale der  $\psi$ -Fläche, deren  $x$ -Achse parallel den Zeilen und deren  $v$ -Achse senkrecht zu den Zeilen des Textes laufen.  $b''b'$  stellen die Koexistenz von Dampf mit der einen Flüssigkeit (z. B. feuchtem Äther),  $c''c'$  die Koexistenz von Dampf mit der andern Flüssigkeit (z. B. ätherhaltendem Wasser),  $a'a''$  die Koexistenz zwischen zwei Flüssigkeitsphasen dar.  $e'e''e'''$  ist das Dreiphasendreieck. Der Faltenpunkt  $f$  liegt im metastabilen Gebiet. Ist die Konnodale  $a'e'fe''a''$  auch an der anderen, den kleinen  $v$  entsprechenden Seite geschlossen, so ergibt sich die Möglichkeit der *Mischung von Flüssigkeiten durch Druck*, was *van der Waals* bei genügend hohem Druck immer möglich meint.

von Faltenpunktskurven <sup>761)</sup> für diesen speziellen Fall dar, wenn auch  $2b_{wab} - b_{waa} - b_{wbb} = 0$  angenommen wird <sup>245)</sup>.

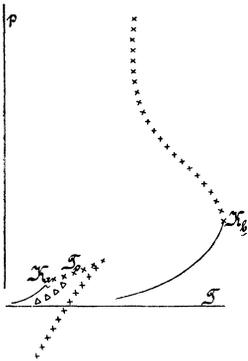


Fig. 60.

$\times \times \times \times$  ist die Faltenpunktskurve (Nr. 67b),  $\Delta \Delta \Delta \Delta$  die Dreiphasenkurve. Die Punkte  $T$  stellen kritische Trennungspunkte <sup>762)</sup> dar, und zwar  $T_o$  ein oberer,  $T_u$  ein unterer kritischer Trennungspunkt. In diesen Punkten geht das dreiphasische Gleichgewicht in ein zweiphasisches über, indem zwei der Phasen (in Fig. 58 und 60, sowie in  $T_{o2}$  von Fig. 59 zwei Flüssigkeitsphasen) in einer kritischen identisch werden (vergl. Fussn. 579).

b) Bei grossem Unterschied der kritischen Temperaturen und schwacher gegenseitiger Anziehung ( $a_{wab}$ ) der Moleküle der Komponenten wird in gewissen Fällen eine von der Seite  $x = 0$  nach der Seite  $v = b_{wx}$  schief überlaufende Falte auftreten. Auf dieser kann, wenn  $b_{w\Gamma b} < b_{w\Gamma a}$ , eine barotropische Berührungsschne ( $b$  in der schematischen Fig. 61) die Koexistenz zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase gleicher Dichte anzeigen, sodass bei Überschreiten des betreffenden Druckes die beiden Phasen unter dem Einfluss der Schwere und bei Aufhebung von hemmenden kapillaren u. s. w. Wirkungen ihren Platz gegenseitig wechseln <sup>763)</sup>.

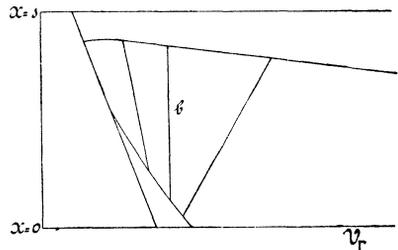


Fig. 61.

761) Durch  $T_o$ , bzw.  $T_o$  und  $T_u$ , abgegrenzte Teile dieser Faltenpunktskurven gehören dem nicht absolut stabilen Gebiet an.

762) Vergl. J. P. Kuenen [b] p. 153. In einem solchen Punkt trennen sich zwei Zweige von Konnodalen auf der  $\psi$ -Fläche bei wachsender oder abnehmender Temperatur von einander in der durch Fig. 10—12 erläuterten Weise. Orme Masson, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 500, nannte denselben einen kritischen Lösungspunkt. E. H. Büchner, Diss. Amsterdam 1905, führte den Namen kritischer Endpunkt an.

763) Das Sinken der Gasphase in der Flüssigkeitsphase wurde von H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 96a (1906) beobachtet an einem Gemisch von He und  $H_2$ . Wir verweisen weiter auf H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96b (1906), Suppl. Nr. 15, 16 (1907), W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 96c (1906/07), Suppl. Nr. 18b (1907), J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1905, April



menten über Mischbarkeit im flüssigen Zustande und über die Änderung jener Mischbarkeit mit Druck und Temperatur Schlüsse über  $a_{wab}$  und  $b_{wab}$  zu ziehen.

Nach dieser Theorie wurde an der Hand der vorliegenden Experimente <sup>763)</sup> der mutmassliche Lauf der Faltenpunktskurve für Gemische von He und H<sub>2</sub> von *van der Waals* <sup>765)</sup> in Fig. 63 schematisch dargestellt.

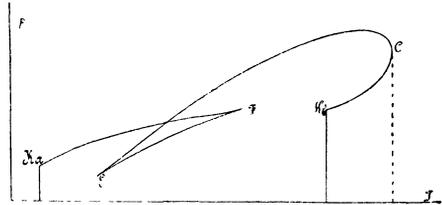


Fig. 63.

69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe <sup>766)</sup>. a) Für die dreikomponentigen Stoffe oder ternären Gemische <sup>767)</sup> kommt von den *Gibbs'schen* Tangentialflächen <sup>98)</sup> hauptsächlich nur die *Gibbs'sche*  $\mathfrak{F}_{pT,xy}$ ,  $x, y$ -Fläche (abgekürzt die  $\zeta$ -Fläche) in Anwendung. Die Zusammensetzung einer

Phase, gegeben durch die molekularen Gehalte  $x, y, 1-x-y$  an den Komponenten  $A, B, C$ , wird nach *Gibbs* <sup>768)</sup> durch einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck angegeben (Fig. 64). Es gibt dann die  $\zeta$ -Fläche <sup>769)</sup> durch ihre mehrfachen Berührungsebenen die bei bestimmten  $p$  und  $T$  koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzung

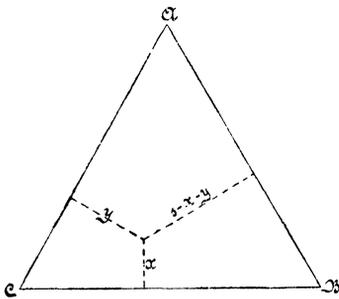


Fig. 64.

<sup>765)</sup> *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1907, Fig. 28.  $E$  und  $F$  sind heterogene Doppelfaltenpunkte,  $C$  ist ein homogener Doppelfaltenpunkt der ersten Art (Nr. 12b). Vergl. mit dieser Fig. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 16 (1907) Fig. 5, in der die Maximumfaltenpunktstemperatur ( $C$  in Fig. 63) nicht auftritt.

<sup>766)</sup> Vergl. Fussn. 241 und Nr. 35c.

<sup>767)</sup> Es sind diese besonders eingehend sowohl nach theoretischer wie nach experimenteller Seite untersucht von *F. A. H. Schreinemakers*. Wir verweisen hierfür auf die Originalarbeiten *ZS. physik. Chem.* 22 (1897) u. s. w. und *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c].

<sup>768)</sup> *J. W. Gibbs* [c] p. 176. *Bakhuis Roozeboom*, *ZS. physik. Chem.* 12 (1893), p. 359, und *van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 556 verwenden ein gleichschenkliges rechtwinkliges Dreieck. Eine andere Darstellung: *van Rijn van Alkemade*, *ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 306.

<sup>769)</sup> Es tritt in der  $\zeta$ -Fläche für einen gewissen Temperaturbereich eine dreiblättrige Falte <sup>119)</sup> auf, die aber in der Nähe des Faltenpunktes dieselben Eigenschaften

zung in der  $x, y$ -Projektion durch die Projektion der Konnodalkurven mit den Nodengeraden angegeben werden kann <sup>770</sup>).

Da die Zustandsgleichung eines ternären Gemisches in erster Annäherung <sup>771</sup>) nur vom paarweise gegenseitigen Verhalten der Moleküle ( $awab, awbc, \dots, bwab, \dots$ ) abhängig ist, so ist die  $\mathfrak{F}_{pTxy}, x, y$ -Fläche durch die  $\mathfrak{F}_{pT}$  darstellenden Kurven in den Ebenen  $x = 0, y = 0, x + y = 1$ , bestimmt <sup>772</sup>).

b) Für quaternäre Gemische, für die der molekulare Gehalt an den Komponenten durch  $x, y, z, 1 - x - y - z$  angegeben wird, kann man sich zur Ableitung der koexistierenden Phasen *Gibbs'scher* Tangentialflächen bedienen wie z. B. jedesmal bei gegebenen  $p, T$  und  $\partial\mathfrak{F}/\partial z$  einer  $\mathfrak{F}_{pTxy} \partial\mathfrak{F}/\partial z, x, y$ -Fläche (vergl. Fussn. 98) <sup>773</sup>).

Sämtliche Koexistenzbedingungen bei  $p, T$  dagegen können abgeleitet werden mittels eines *Gibbs'schen* Tangentialraumes, der in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit  $\mathfrak{F}_{pTxyz}$  als Funktion von  $x, y, z$ , welche analog Fig. 64 durch die Punkte innerhalb eines regelmässigen Tetraeders angegeben werden, darstellt. Die die koexistierenden Phasen anweisenden Konnoden <sup>774</sup>) bilden in der 4-dimensionalen Mannigfaltigkeit eine *Konnodalfläche*, deren Projektion im  $x, y, z$ -Tetraeder die  $x, y, z$ -Projektion der *Konnodalfläche* gibt. Der Zusammenhang der

hat wie die Falte in der  $\psi$ -Fläche für binäre Gemische, und daher zu denselben kritischen Erscheinungen wie dort führt (*van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 559, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 216). Vergl. für die  $\zeta$ -Fläche auch *W. Ostwald* [c] p. 1003.

770) Für die  $p, x, y$ -Flächen der koexistierenden Phasen bei konstantem  $T$  vergl. auch *W. Ostwald* [c] p. 988, *B. M. van Dalsen*, Diss. Amsterdam 1906.

771) Dieses gilt aber jedenfalls nur, solange Stösse zwischen mehr als zwei Molekülen und Anwesenheit von mehreren Molekülen in der Wirkungssphäre eines Moleküls nicht in Betracht kommen. Über den Einfluss dieser Umstände ist bis jetzt nichts bekannt.

772) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1902, p. 285 über das Auftreten eines Minimums der kritischen Temperatur bei ungeänderter Zusammensetzung bei ternären Gemischen. Bei mehrkomponentigen: *B. M. van Dalsen*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1904, p. 167.

773) Es ist dieses analog der Konstruktion der koexistierenden Phasen für binäre Gemische mittels Doppeltangenten an den *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14)  $q = \text{konst.}$  (Substitutionskurven Nr. 66d) im  $\psi - qx, v$ -Diagramm, vergl. weiter die Anwendung der *Maxwell'schen* Konstruktion auf die Substitutionskurven im  $p, v$ -Diagramm Nr. 67c.

774) Berührungspunkte eines den *Gibbs'schen* Tangentialraum zwei- (oder mehr-) fach berührenden ebenen Raumes.

verschiedene Phasen darstellenden Blätter derselben kann durch *kritische Kurven* ermittelt werden <sup>775</sup>).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei <sup>776</sup>) Molekülarten (Nr. 1b) auftreten, sind als binäre Gemische aufzufassen, bei denen aber die Komponenten in einander übergehen bis  $\mathfrak{F}_{VT}$  bei gegebenen  $T$  und  $V$  minimal wird. Es kommt also von der  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ ,  $x$ -Fläche für  $T$  nur die Schattenkurve <sup>129</sup>) für der  $x$ -Achse paralleles Licht in Betracht <sup>777</sup>). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben <sup>778</sup>).

Ordnet man die auf der  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ -Ebene durch der  $x$ -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven <sup>130</sup>) nach  $T$ , so bekommt man eine aus *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) aufgebaute  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ ,  $T$ -Fläche für einen assoziierten Stoff, die sich bei niedrigen und hohen Werten von  $T$  den  $\mathfrak{F}_{vT}$ -Flächen der beiden Molekülarten anschliesst. Zu derselben kommt man auf andre Weise als Enveloppe der  $\mathfrak{F}_{vTx}$ ,  $v$ ,  $T$ -Flächen für konstant gehaltenes  $x$ . In ähnlicher Weise kann eine *Gibbs'sche*  $\mathfrak{F}_{sv}$ -Fläche <sup>779</sup>), im Allgemeinen eine  $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche <sup>780</sup>) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

## V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe <sup>781</sup>) Zustand. a) Der in Nr. 3b angegebenen und in Nr. 47b entwickelten Auffassung entsprechend können die

775) Vergl. weiter *F. A. H. Schreinemakers*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1907, p. 580, April 1908, p. 843, ZS. physik. Chem. 59 (1907), p. 641. Die Verallgemeinerung dieser Darstellungen für mehrkomponentige Systeme ist einleuchtend.

776) Wir beschränken uns in dieser Darstellung auf die Annahme zweier Molekülarten. Die Verallgemeinerung für mehrere Molekülarten (vergl. Fussn. 340) ist im Allgemeinen nach b zu führen.

777) Es muss hier die lineare  $x$ -Funktion (Nr. 66b) in Rechnung gezogen werden, vergl. *van der Waals* [b] p. 28.

778) *J. D. van der Waals* [b] p. 28.

779) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66, p. 14, die *Gibbs'sche* Fläche für Wasser denselben und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), für mögliche barotropische (Nr. 68b) Erscheinungen für einen assoziierten Stoff *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 8, *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 18b (1907).

780) *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253. Die Zusammensetzung der Phasen muss bei diesen Flächen an den auf denselben gezogenen Isomignen abgelesen werden.

781) Vergl. *G. Tammann* [a] p. 4 und Nr. 78, auch *H. Kamerlingh Onnes*