

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_0433

LOG Titel: b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

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* ψ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische²⁴²) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche (weiter abgekürzt zu ψ -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 Hilfsmittel⁷⁰⁸) (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 Stoffe⁹⁸) kommt vor allen die *van der Waals'sche* ψ -Fläche in Betracht⁷⁰⁹), 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 abgeleitet⁷¹⁰⁾ 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 ψ -Fläche und bedingt also nach Nr. 10a keine Änderung der Konstruktion der koexistirenden Phasen. Wir verstehen weiter unter ψ_M die rechte Seite von Gl. (112) mit eventuell jedesmaliger Fortlassung von linearen Funktionen von x , und unter ψ die entsprechende Grösse für eine nicht festgesetzte Quantität des Gemisches.

c) Die ψ -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 ⁷¹¹⁾. 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 ψ -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 CO_2 und O_2 von *W. H. Keesom* [a] p. 27, von CO_2 und CH_2Cl 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 :

$$\frac{\psi_M}{R_M T} = (1-x) \ln (1-x) + x \ln x - \frac{1}{K_4 t_x} \int_{v_0}^v \mathfrak{p}_{t_x} dv + \ln \frac{p_{kx}}{T_{kx}} \quad (113)$$

abgeleitet und zur Darstellung gebracht wird ⁷¹²⁾ ⁷¹³⁾.

Tafel III Fig. 40—42 stellen so konstruierte ψ -Flächen für Gemische von CO_2 und $\text{CH}_3 \text{Cl}$ vor, und zwar Fig. 40 bei 100°C (vergl. Fussn. 726), Fig. 41 bei $9,5^\circ \text{C}$, Fig. 42 bei -25°C . Fig. 43—45 Tafel IV ebenso für Gemische von $\text{C}_2 \text{H}_6$ und $\text{N}_2 \text{O}$ bei 5° , 20° und 26°C ⁷¹⁴⁾.

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 HCl und von 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 θ_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.

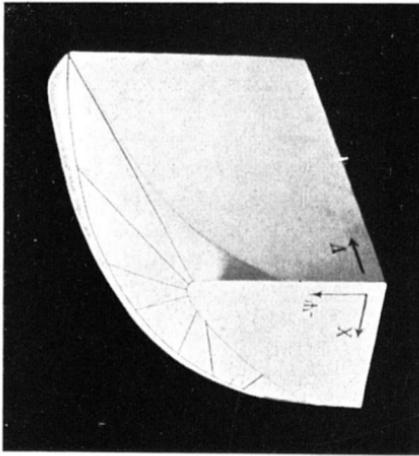


Fig. 42.

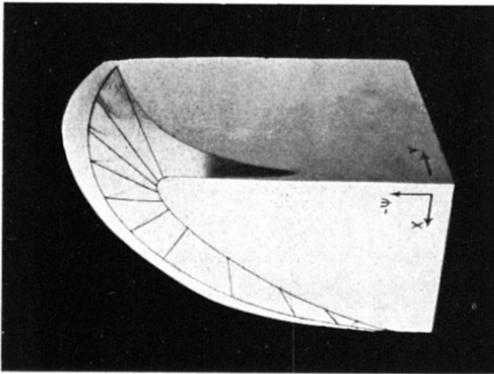


Fig. 41.

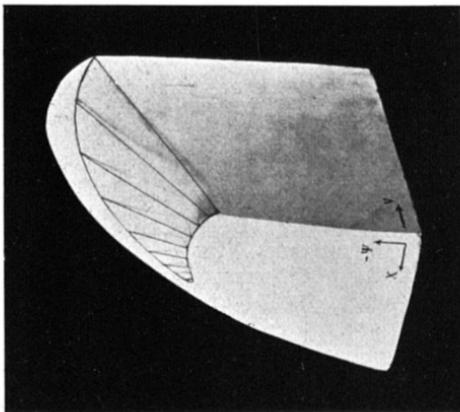


Fig. 40.

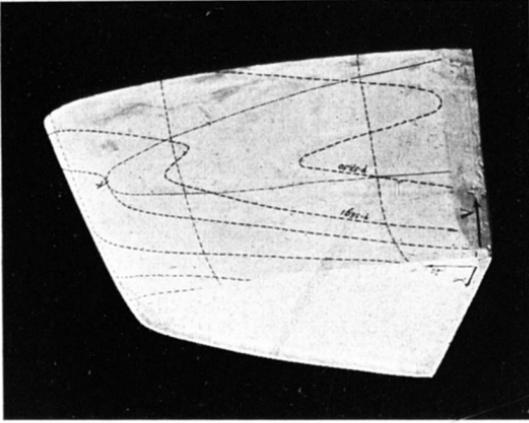


Fig. 45.

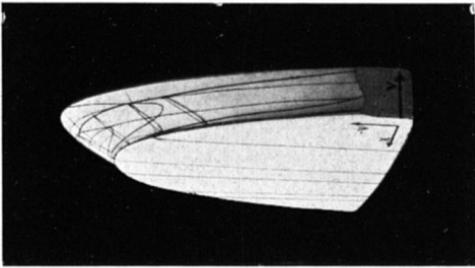


Fig. 44.

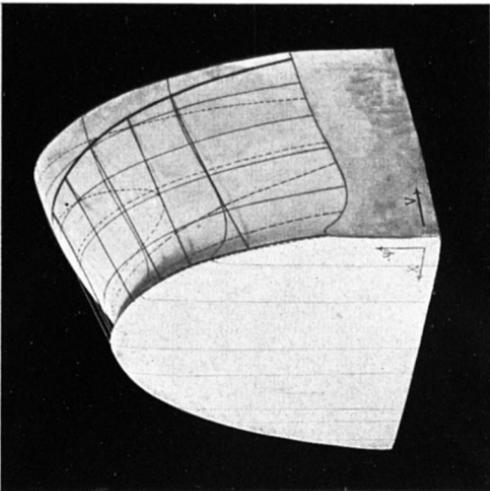


Fig. 43.

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

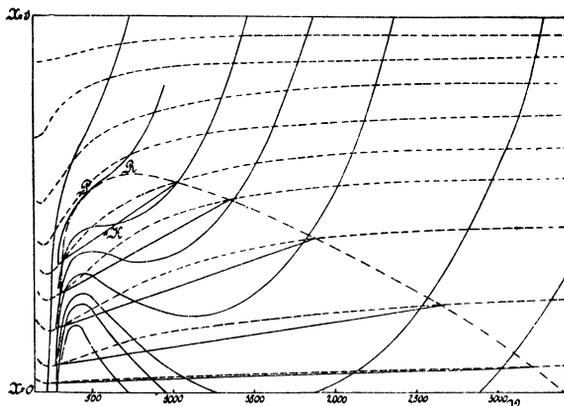


Fig. 46.

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

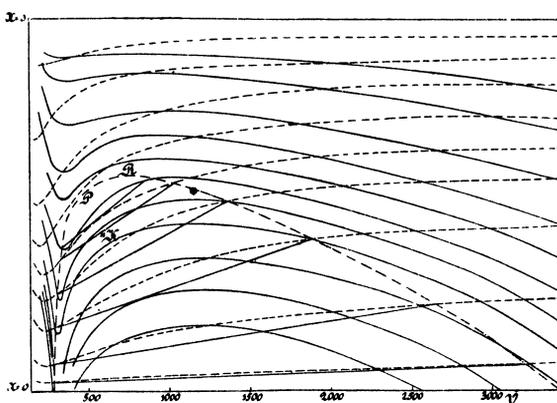


Fig. 47.

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

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

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

⁷¹⁷⁾ 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^{sten} Teilen des theoretischen Normalvolumens angegeben).

Die Eigenschaften dieser Kurven wurden von *van der Waals* ¹²⁶⁾ eingehend diskutirt 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 ⁷¹⁸⁾.

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

e) Nach Gl. (113) geht eine ψ -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 ⁷²⁰⁾. Die Vergleichung der auf einander folgenden ψ -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* ⁷²¹⁾. Die Querfalte in der ψ -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 ψ -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 ψ_M -Fläche (Nr. 66b) Stücke ab, die gleich $M_a \mu_a$ bzw. $M_b \mu_b$ sind, wo μ_a und μ_b die Potentiale der Komponenten (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 26) vorstellen (vergl. Nr. 66d). Aus Gl. (2) mit $\mathfrak{F}_{pT} = \zeta$ ⁹⁵) für $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ folgt die *van der Waals'sche* Gleichung ⁷²²)

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

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 ⁷²³) angibt.

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

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* ⁷³¹) 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 ψ -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.

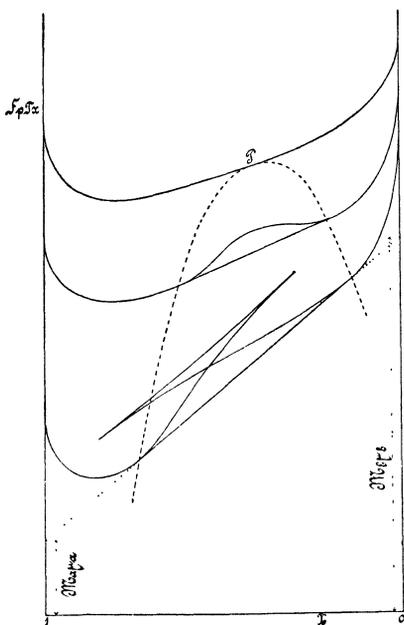


Fig. 48.

ψ -Fläche Nr. 12)⁷²⁶), in diesem Punkt werden die koexistierenden Phasen identisch und gehen also in eine kritische Phase (vergl. Nr. 9b) über⁷²⁷).

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*⁷²⁸) aus der *van der Waals'schen* ψ -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 gibt⁷²⁹), für $x > x_R$ hat keine Kondensation statt. Man nennt R den *kritischen Berührungspunkt*⁷³⁰).

726) In Leiden Comm. Nr. 59b (1900), H. Kamerlingh Onnes und M. Reinganum, wird der Teil einer ψ -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

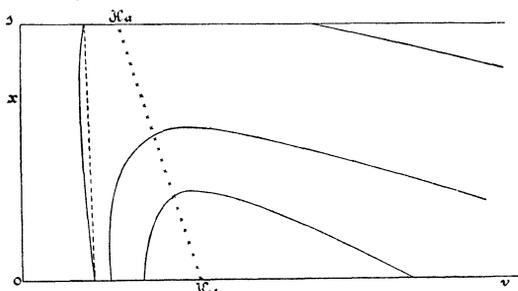


Fig. 49.

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

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

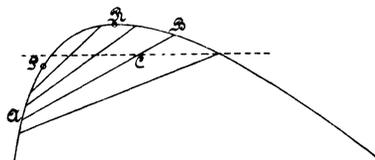


Fig 50.

731) 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).

732) J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 13 (1894), für Gemische von CO_2 und CH_3Cl entlehnt. Vergl. F. Caubet, Fussn. 729.

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

734) An diesen wie an den in Fig. 53 dargestellten Kurven ⁷³⁵) 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.

735) 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.

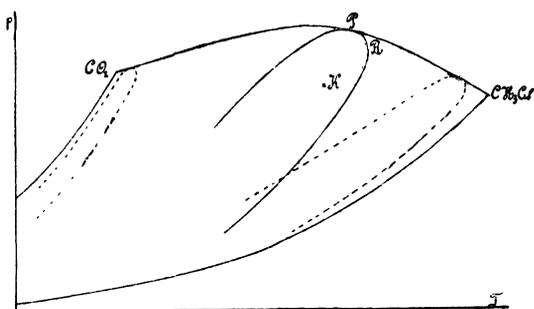


Fig. 51.

K gibt in Fig. 51 für die gezogene Iso- migne 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).

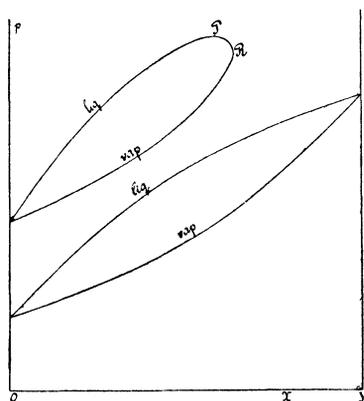


Fig. 52.

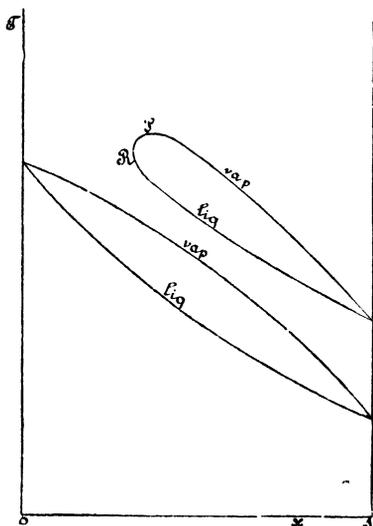


Fig. 53.

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 ψ -Fläche für den zweiten Typus dar,

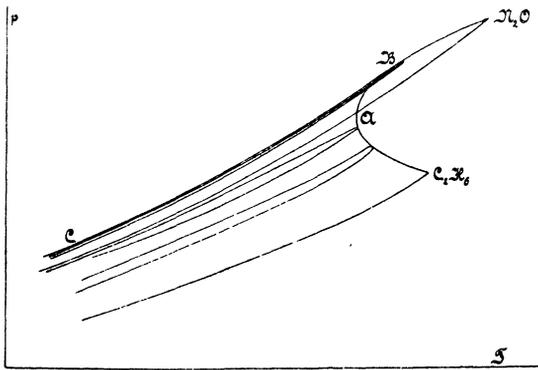


Fig. 54

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

ψ -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 andren $v_P > v_R$, siehe P_2 und R_2 in Fig. 56 ⁷⁴²). Demgemäss unterscheidet *Kuenen* die *retrograde Kondensation* als *erster* und *zweiter Art* ⁷⁴³). In Fig. 54 ⁷⁴⁴) werden die Isomignen ausser durch die Faltenpunktskurve noch durch die Kurve CB umhüllt;

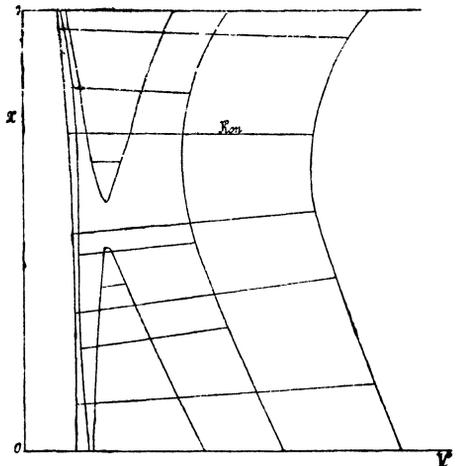


Fig. 55.

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

⁷⁴¹) *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).

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

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

⁷⁴⁴) 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 ⁷⁴⁵). Bei den Maximaldampfspannungen ist die Kondensation isobarisch und sind die koexistierenden Phasen isomignische ⁷⁴⁶). Die betreffende Isophase, die wir die *Konowalow'sche* nennen werden, *Kon.* in Fig. 55, ist der V -Achse parallel ⁷⁴⁷).

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* ⁷⁴⁸) den Doppelpunkten der Potentialkurven (Nr. 66d) in einem p, q (Nr. 66d)-Diagramm entsprechen, oder nach *van der Waals* ¹²⁸), indem man auf die Substitutionskurven in einem p, v -Diagramm die *Maxwell'sche* Konstruktion (Nr. 17b) anwendet ⁷⁴⁹).

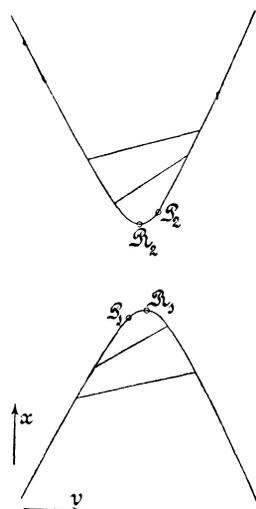


Fig. 56.

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, abgeleitet⁷⁵⁰). Gl. (114) gibt dann bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens für $T = \text{konst.}$ die Formel⁷⁵¹)

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

(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 $1-x$ ⁷⁵²). 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 Stoffes²³⁹) 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)⁷⁵³) und wurden die betreffenden Leidener Arbeiten⁷⁵²) 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 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 ⁷⁵⁴⁾ ⁷⁵⁵⁾.

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* ⁷⁵⁶⁾ 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 ⁷⁵⁶⁾.

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 ψ -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 führt⁷⁵⁷⁾⁷⁵⁸⁾. 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 ψ -Fläche für den fluiden Zustand⁷⁵⁹⁾.

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

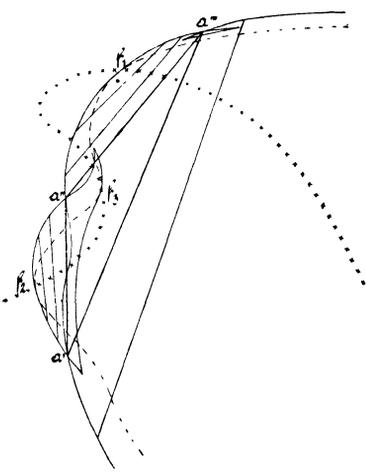


Fig. 57.

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 Raumes⁷²¹⁾ verweisen wir für dieselbe auf die Arbeiten

von *van der Waals*, *Kuenen*, *van Laar*⁷⁶⁰⁾. 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*¹¹⁵).

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

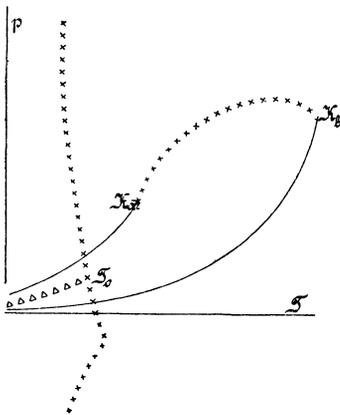


Fig. 58.

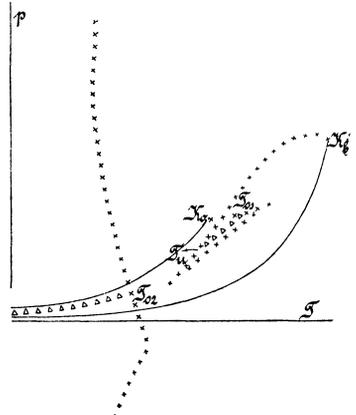


Fig. 59.

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 $l_w = 0$ ²⁴⁵. Fig. 58, 59 und 60 (schematisch) stellen nach *van Laar*⁷⁶⁰ 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 ψ -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 ⁷⁶¹⁾ für diesen speziellen Fall dar, wenn auch $2b_{wab} - b_{waa} - b_{wbb} = 0$ angenommen wird ²⁴⁵⁾.

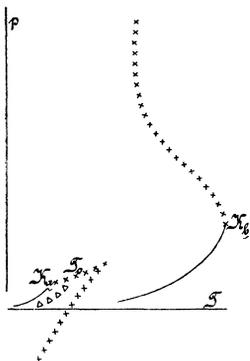


Fig. 60.

$\times \times \times \times$ ist die Faltenpunktskurve (Nr. 67b), $\Delta \Delta \Delta \Delta$ die Dreiphasenkurve. Die Punkte T stellen kritische Trennungspunkte ⁷⁶²⁾ 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 ⁷⁶³⁾.

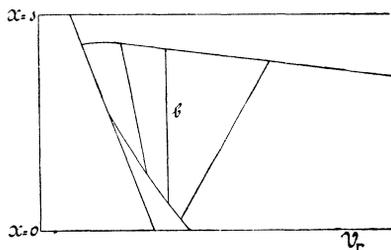


Fig. 61.

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 ψ -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

c) Van der Waals¹²⁶⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen die Eigenschaften der Isobaren [Fig. 62 gibt nach van der Waals⁷⁶⁴⁾ ein allgemeines Isobarendiagramm, aus welchem ($\frac{\partial^2 a_{wx}}{\partial x^2}$ ist > 0 vorausgesetzt) für ein gegebenes Stoffpaar bei gegebenem T das v, x -Diagramm der Isobaren durch Ausschneiden eines entsprechenden horizontalen Streifens zu erhalten ist], Substitutions- und Potentialkurven eingehend untersucht, und gezeigt, wie man aus denselben und besonders aus der relativen Lage und bzw. Durchschneidung der Kurven

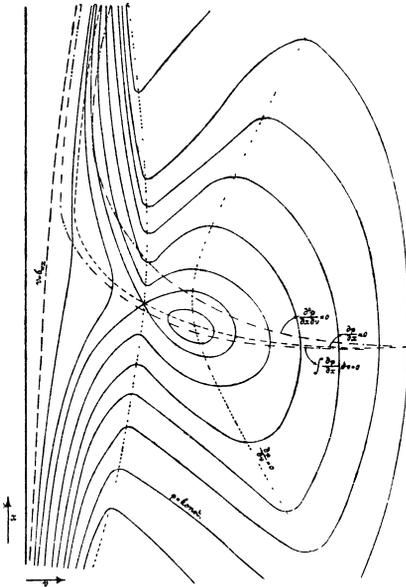


Fig 62.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0, \quad \int_v^{\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{vT} dv = 0 \text{ u.s.w.}$$

ganz allgemeine Schlüsse über den Verlauf der Spinodal-, Konnodal- und Faltenpunktkurven, über das Auftreten homogener und heterogener Doppelfaltenpunkte (Nr. 12b), realisirbarer und verborgener (a) Faltenpunkte u.s.w. ableiten, und z. B. mit dem Verhalten von a_{wx} und b_{wx} als Funktionen von x , oder, wenn wir speziell Gl. (15) und (16)

annehmen, von a_{wab} , b_{wab} zu a_{waa} u.s.w. in Verbindung bringen kann (vergl. auch Nr. 13b). Es wäre so möglich, umgekehrt aus Experi-

1907, vergl. auch J. D. van der Waals [e] Dez. 1906. Schwimmen eines festen Körpers (H_2) in einem Gasmisch (He und H_2): H. Kamerlingh Onnes bei dem in Fussn. 243 erwähnten Versuch. Es liegt Grund vor, beim Auftreten dieser schief überlaufenden Falte unter gewissen Bedingungen beschränkte Mischbarkeit im Gaszustande zu erwarten, vergl. Fussn. 158.

764) J. D. van der Waals [e] Febr. 1907; vergl. H. Kamerlingh Onnes und Frl. T. C. Jolles, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907) Pl. II und III, Fig. 3. Vergl. dazu auch Ph. Kohnstamm, Amsterdam Akad. Versl. Jan., Febr., April 1909.

Van der Waals wurde bei dieser Untersuchung auf die Möglichkeit doppelter retrograder Kondensation geführt [e] März 1909, p. 856. Vergl. dazu Ph. Kohnstamm und J. Chr. Reeders, Amsterdam Akad. Versl. April 1909, p. 1036, Sept. 1911, p. 359.

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 ⁷⁶³⁾ der mutmassliche Lauf der Faltenpunktskurve für Gemische von He und H₂ von *van der Waals* ⁷⁶⁵⁾ in Fig. 63 schematisch dargestellt.

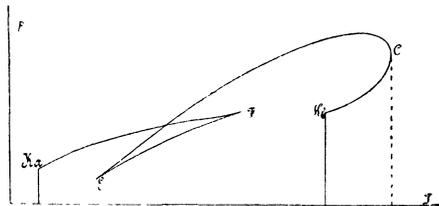


Fig. 63.

69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen für assoziierte Stoffe ⁷⁶⁶⁾. a) Für die dreikomponentigen Stoffe oder ternären Gemische ⁷⁶⁷⁾ kommt von den *Gibbs'schen* Tangentialflächen ⁹⁸⁾ hauptsächlich nur die *Gibbs'sche* \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche (abgekürzt die ζ -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* ⁷⁶⁸⁾ durch einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck angegeben (Fig. 64). Es gibt dann die ζ -Fläche ⁷⁶⁹⁾ durch ihre mehrfachen Berührungsebenen die bei bestimmten p und T koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzung

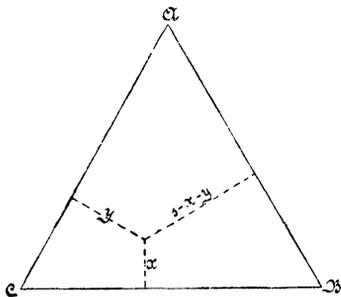


Fig. 64.

⁷⁶⁵⁾ *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.

⁷⁶⁶⁾ Vergl. Fussn. 241 und Nr. 35c.

⁷⁶⁷⁾ 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].

⁷⁶⁸⁾ *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.

⁷⁶⁹⁾ Es tritt in der ζ -Fläche für einen gewissen Temperaturbereich eine dreiblättrige Falte ¹¹⁹⁾ 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 ⁷⁷⁰).

Da die Zustandsgleichung eines ternären Gemisches in erster Annäherung ⁷⁷¹) 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 ⁷⁷²).

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) ⁷⁷³).

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 ⁷⁷⁴) 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 ψ -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 ζ -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 ⁷⁷⁵).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei ⁷⁷⁶) 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 ¹²⁹) für der x -Achse paralleles Licht in Betracht ⁷⁷⁷). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben ⁷⁷⁸).

Ordnet man die auf der \mathfrak{F}_{vT} , v -Ebene durch der x -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven ¹³⁰) 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 ⁷⁷⁹), im Allgemeinen eine $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche ⁷⁸⁰) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

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

70. Der glasig-amorphe ⁷⁸¹) 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*