

## 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\_0435

**LOG Titel:** 67. Van der Waals' Methode zur Ableitung der heterogenen Gleichgewichte zweikomponentiger Stoffe. Die Querfalte in der ...-Fläche. Einfluß einer kleinen Quantität Beimischung zu einem einkomponentigen Stoffe

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

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

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

## Terms and Conditions

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

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

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

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

## Contact

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

$\psi_M - x \frac{\partial \psi_M}{\partial x} - v_M \frac{\partial \psi_M}{\partial v_M} = M_b \mu_b = \text{konst.}$  ( $v$  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 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 <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. 13 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.

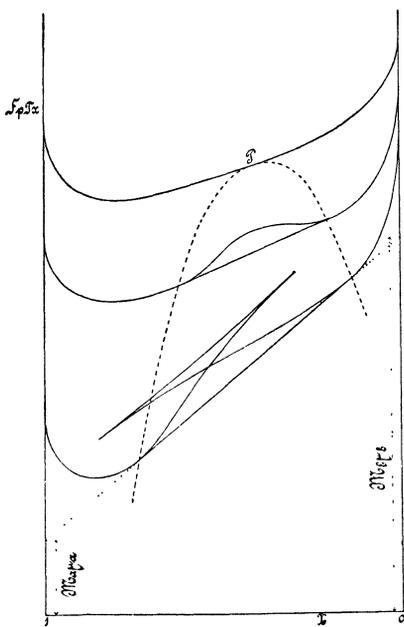


Fig. 48.

$\psi$ -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

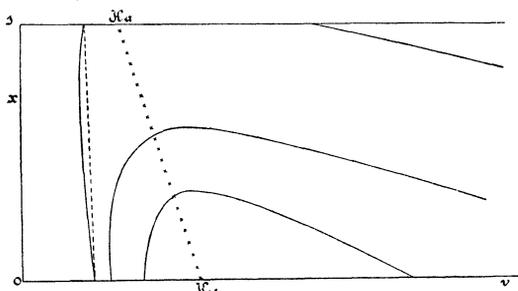


Fig. 49.

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>).

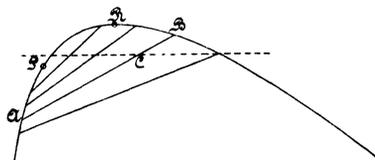


Fig 50.

<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.

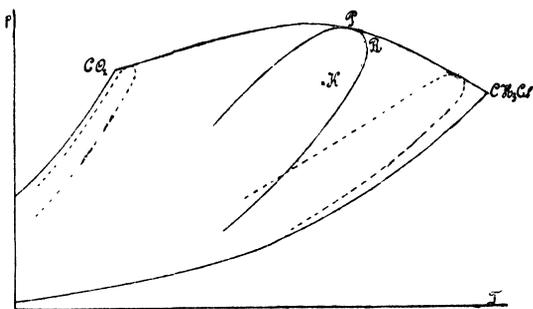


Fig. 51.

$K$  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).

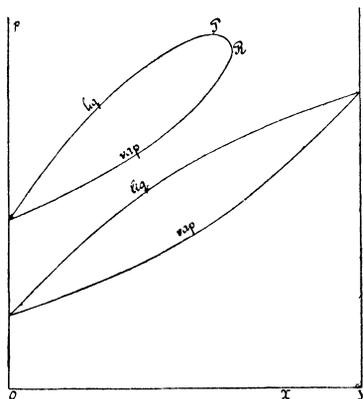


Fig. 52.

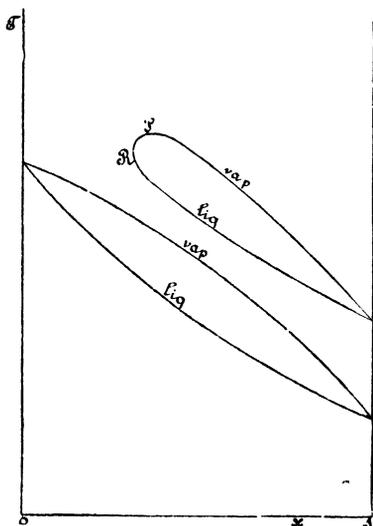


Fig. 53.

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,

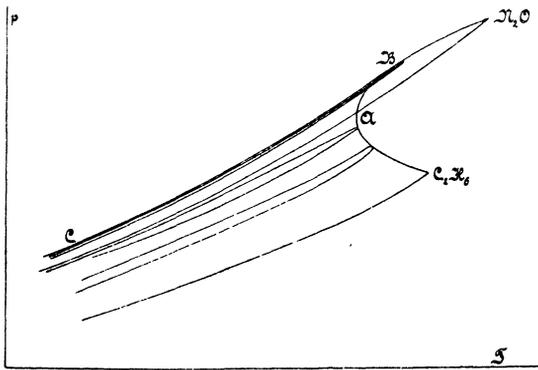


Fig. 54

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 andren  $v_P > v_R$ , 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;

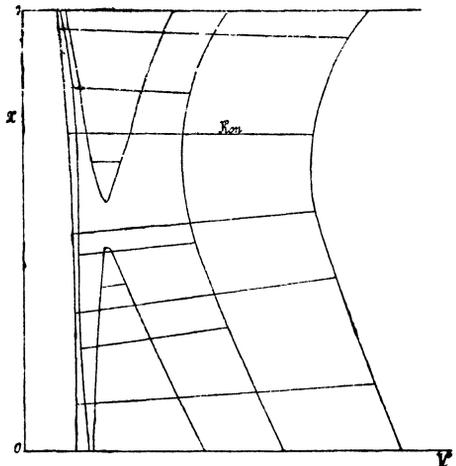


Fig. 55.

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 *Fr. 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>).

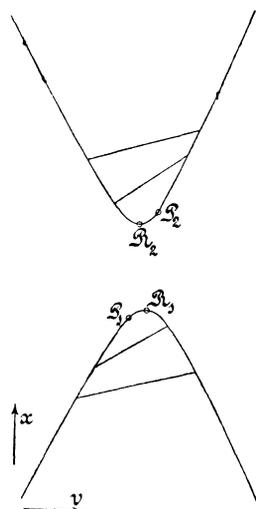


Fig. 56.

<sup>745</sup>) 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.

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

<sup>747</sup>) *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).

<sup>748</sup>) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900).

<sup>749</sup>) 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 *C. 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> 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  $\psi$ -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

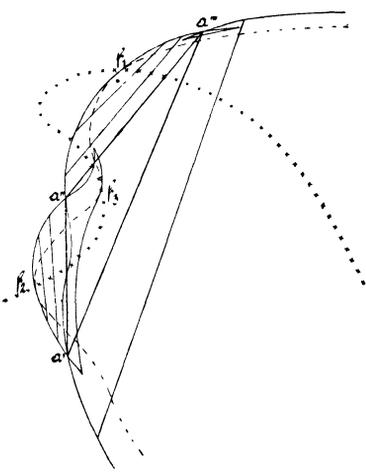


Fig. 57.

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