

## 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\_0437

**LOG Titel:** 69. Ternäre und quaternäre Gemische. Thermodynamische Flächen 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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.

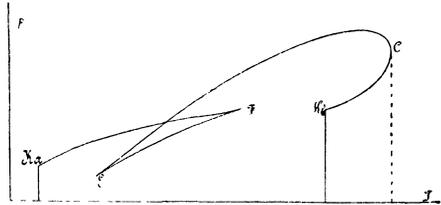


Fig. 63.

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*  $\mathfrak{F}_{pTxy}$ ,  $x, y$ -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

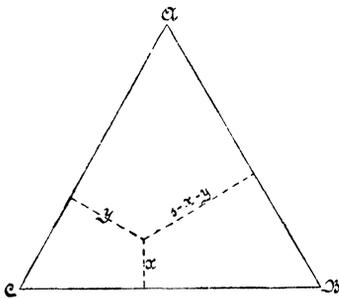


Fig. 64.

<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*