

## 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\_0446

**LOG Titel:** A. Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte.

**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)

## VI. Kontrolirung der thermischen Zustandsgleichung und des Gesetzes korrespondirender Zustände für das Fluidgebiet bei speziellen Zuständen und Prozessen.

### A. Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte.

76. Die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte. a) Nachdem wir im Vorigen ein allgemeines Bild der Untersuchung über die Zustandsgleichung entwickelt haben, erübrigt es noch, dasjenige zusammenzustellen, was verschiedene Gruppen von Forschungen über die Gesetze verschiedener vereinzelter Zustände und Zustandsgebiete festgestellt haben. Die Kenntnis dieser Gesetze war bei denselben das eine Mal eigenes Ziel, ein anderes Mal wurde sie für die Beurteilung der Tragweite des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verwendet. Meistens überschreitet die Genauigkeit, mit welcher in dieser Weise gewisse Stellen oder Linien auf der Zustandsfläche ermittelt sind oder ermittelt werden könnten, die, welche im Allgemeinen bei den Untersuchungen über diese Fläche erreicht wird, in einzelnen Fällen übertrifft sie dieselbe sogar bedeutend. Daher kommen die Resultate, insoweit dieselben nicht in der mittleren empirischen Zustandsgleichung verwertet sind, hauptsächlich für die Bestimmung der speziellen empirischen Zustandsgleichungen [also der speziellen Werte von  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$  in Gl. (31), und zwar besonders von  $A$  und  $B$ ] sowie deren Unterschiede für verschiedene Stoffe<sup>885)</sup> in Betracht. Wenn auch von den Ergebnissen, welche wir im Auge haben, für die Kontrolirung molekulartheoretisch abgeleiteter Zustandsgleichungen Gebrauch gemacht werden kann, so ist man mit dem Anschluss der Theorie an die Beobachtung noch so wenig vorgeschritten, dass zunächst für diese Prüfung die mittlere empirische Zustandsgleichung im Allgemeinen genügen könnte. Wir werden die verschiedenen im Folgenden zu behandelnden Untersuchungen über vereinzelte oder zusammenhängende Zustände denn auch von dem oben angegebenen Gesichtspunkte aus betrachten und, wo die betreffenden Gesetze es erlauben, dieselben möglichst explizite in  $M$ ,  $T$  [diese Grösse hängt durch Gl. (32) unter der da erwähnten Voraussetzung mit  $A$  zusammen],  $B$  und  $C$  ausdrücken.

---

885) Diese könnten weiter zur Kontrolirung der Behandlung eines nach Nr. 38g gefassten Korrekionsproblems Anwendung finden.

In erster Reihe sind nun hervorzuheben die Untersuchungen über die Gase und Dämpfe einkomponentiger Stoffe (vergl. Fussn. 711 für Gemische) in der Nähe der Normaldichte. Diese sind teilweise grundlegend für die Bestimmung der Temperaturskala, auf die sich wie die ganze Thermodynamik so auch die Zustandsgleichung bezieht. Andererseits sind sie bisweilen unumgänglich, um das Molekulargewicht (ebenfalls eine der Grundlagen für die Rechnungen über die Zustandsgleichung) festzustellen. Sie haben weiter, besonders wenn wir die Nähe der Normaldichte nicht zu enge begrenzen (*b*), eine besondere Bedeutung für die Vergleichung von Rechnung und Erfahrung für Zustände, in welchen der Zusammenstoss zweier Moleküle durch die Anwesenheit der andren nur wenig beeinflusst wird (nahezu planetarische Wechselwirkung, siehe Nr. 44*b*), was um so wichtiger ist, als dieser Fall der Rechnung leicht zugänglich scheint (vergl. Nr. 5*a* und 52).

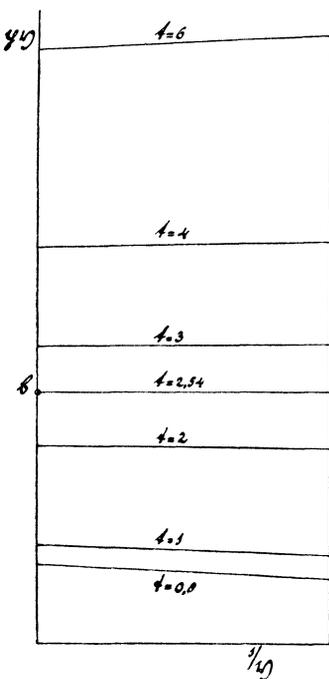


Fig. 73.

*b*) Unter Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung in der Nähe der Normaldichte verstehen wir diejenigen, welche sich einerseits von Untersuchungen im *Avogadro'schen* Zustande (Nr. 39*a*), andererseits von solchen in Zuständen, bei denen das Glied mit *C* in Gl. (56) eine bedeutende Rolle erlangt, abheben. Dieselben sind daher besonders geeignet, auf die Eigenschaften des *Avogadro'schen* Zustandes durch Extrapolation zu schliessen oder über den Virialkoeffizienten *B*, eventuell nach Nr. 44*a* wegen *C* korrigirt, Aufklärung zu bringen. Fig. 73 zeigt die den verschiedenen Werten von *B* entsprechende Abweichung vom *Boyle'schen* Gesetz im  $p v, \frac{1}{v}$ -Diagramm nach Gl. (37)<sup>886</sup>. Bei  $t = 2,54$  (dem Punkt *b*, Fig. 73,

886) Die Figur wurde deuthlichkeitshalben bis  $\frac{1}{v} = 0,1$  fortgesetzt, d. h. beträchtlich über das Gebiet, in welchem das Glied mit *C* vernachlässigt werden kann, hinaus.

welchen wir den *Boyle-Punkt* nennen werden) wechselt das Zeichen jener Abweichung (vergl. Fussn. 552). *D. Berthelot*<sup>887)</sup> gibt nach *Leduc* [a] die reduzierte *Boyle-Temperatur* zu 2,9 (vergl. Fussn. 902), nach *Chappuis*<sup>888)</sup> für  $N_2$  2,4, *Leduc* neuerdings<sup>889)</sup> 2,56. Dagegen findet man für Wasserstoff<sup>890)</sup> den *Boyle-Punkt* bei  $t = 3,3$ , für Helium wahrscheinlich bei  $t$  etwa 3,8. Die reduzierte Temperatur des *Boyle-Punktes* scheint also desto höher zu sein, je niedriger  $T_k$  ist (vergl. Nr. 34c)<sup>891)</sup>.

c) Während Gl. (6) bei konstanten  $a_w, b_w, R_w$  erfordert, dass  $B$  eine lineare Funktion der reziproken Temperatur ist, ist dies nach Nr. 44 in Wirklichkeit nicht der Fall. Wir werden daher die Rechnungen über die quantitativen Resultate für Zustände in der Nähe der Normaldichte auf die empirische Zustandsgleichung beziehen und in dieselben  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  von Gl. (35) einführen. Als solche Rechnungen behandeln wir zunächst die Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen und Dämpfen aus der Gasdichte und der Kompressibilität (Nr. 77—80) und die Reduktion der Skala des Gasthermometers (vergl. Einh. c) auf die *Kelvinskala* (Nr. 81 und 82). Für den *Joule-Kelvin-Effekt* in der Nähe der Normaldichte vergl. Nr. 90c.

d) Wenngleich in den Formeln der in  $c$  genannten Nummern  $B$  nur in Korrektionsgliedern auftritt, so ist derselbe doch, wie in Nr. 44b hervorgehoben wurde, experimentell recht genau zu bestimmen. Mit Hilfe der mittleren Werte von  $B$  und  $C$  in Nr. 36 ist sogleich zu ersehen, in welchem Gebiet der Dichte bei einem bestimmten Stoff bei bestimmter Temperatur die betreffende Erscheinung verfolgt werden muss, um die beste Bestimmung von  $B$  zu bekommen und zu entscheiden, welches die zu erreichende Genauigkeit ist.

887) *D. Berthelot* [a] p. 433, [b] p. 44. *De Heen* und *Dwelschawers-Dery*, Bull. Ac. R. de Belg. (3) 28 (1894), p. 46, fanden, aber durch starke Extrapolation, aus den  $CO_2$ -Isothermen von *Amagat* 2,98.

888) *P. Chappuis*. Trav. et. Mém. Bur. Internat. 13 (1907).

889) *A. Leduc*, Ann. chim. phys. (8) 19 (1910), p. 444.

890) Für Wasserstoff vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a (1907). Für Helium vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102c (1908). Für die Angaben im Text ist für  $H_2$   $T_k = 32$ , für He  $T_k = 5,25$  angenommen.

891) Nach *van der Waals*, [e] April 1901, p. 705, wäre aus der reduzierten *Boyle-Temperatur* ein Schluss über die Änderung von  $b_w$  mit der Temperatur zu ziehen. Die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  gibt den *Boyle-Punkt* bei  $t = 3\frac{1}{2}$ .

### a) Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen.

77. **Korrektion der Normaldichte auf die theoretische Normaldichte.** a) Schon aus den *van der Waals'schen* Grundanschauungen<sup>892)</sup> folgt unmittelbar, dass das *Avogadro'sche* Gesetz bei den Gasen und Dämpfen in nahezu normaler Dichte erst zur Geltung kommt, nachdem an demselben eine der Zustandsgleichung zu entnehmende Korrektion angebracht ist<sup>893)</sup>. Diese Korrektion wurde zuerst experimentell berücksichtigt von *Leduc*<sup>894)</sup>, sodann teilweise mit Hilfe der in Nr. 18 gegebenen *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung, Gl. (6), mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  von *D. Berthelot*<sup>895)</sup> berechnet und angewandt und von *van der Waals*<sup>896)</sup> allgemein aus Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  entwickelt und für  $p = \frac{1}{76}$  näher diskutirt.

Kennt man das Molekulargewicht und bei gegebener Gasdichte also auch diese Korrektion, so wird dieselbe Rückschlüsse auf den Wert von  $B$  in dem betreffenden speziellen Zustand erlauben. Andererseits schaffen aber die nachfolgenden Entwicklungen die Möglichkeit, das Molekulargewicht mit Hilfe der Zustandsgleichung selbst abzuleiten. Unsere Darstellung entspricht unmittelbar dieser Seite der Frage.

b) Die empirische Zustandsgleichung vereinfacht sich für die hier in Betracht kommenden Dichten (vergl. Nr. 76b) jedenfalls zu der Gl. (56). Die *Normaldichte*  $\rho_{\Gamma \text{ norm}} = v_{\Gamma 0^\circ \text{ C } p=1}^{-1}$  ist dann mit der zu  $M$  proportionalen Grösse  $M \Theta_M^{-1}$  (vergl. Einh.  $b$  und besonders Fussn. 23), welche man *theoretische Normaldichte*  $\rho_{\Gamma \text{ th norm}}$  nennen kann, verbunden durch [vergl. Gl. (56) auf  $v_N$  (Einh.  $b$ ) bezogen, vergl. Fussn. 359]:

$$\rho_{\Gamma \text{ th norm}} = \rho_{\Gamma \text{ norm}} N_\Theta = \rho_{\Gamma \text{ norm}} (1 + B_{N0^\circ \text{ C}} + C_{N0^\circ \text{ C}}). \quad (126)$$

78. **Ausdruck für die theoretische Normaldichte auf Grund von Dichtigkeits- und Kompressibilitätsbestimmungen.** a) Um die Beziehung von  $\rho$  in der Nähe der Normaldichte zu der theoretischen Normaldichte anzugeben, kann man Gl. (56) nach  $p$  entwickeln<sup>897)</sup>. Mit

892) Wie von *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 7 zuerst ausgesprochen wurde.

893) Vergl. *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1892), p. 448.

894) *A. Leduc*. Paris C. R. 125 (1897), p. 299; [a] p. 55.

895) *D. Berthelot*, Paris C. R. 126 (1898), p. 954, 1030, 1415, 1501; *J. de phys.* (3) 8 (1898), p. 263. Vergl. Paris C. R. 144 (1907), p. 77.

896) *J. D. van der Waals* [e] Nov. 1898, [a] p. 85.

897) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904).

$$B^{(p)} = BA^{-1}, C^{(p)} = (C - B^2) A^{-2} \quad (127)$$

$$\text{ist }^{504)} p v = A \{1 + B^{(p)} p + C^{(p)} p^2\}, \quad (128)$$

sodass die von *Regnault* eingeführte und von *Leduc* [a] und *D. Berthelot*<sup>895)</sup> benutzte, aus einer Kompressibilitätsbestimmung sich experimentell ergebende Grösse

$$\mathcal{E} = p_2 v_2 / p_1 v_1 - 1 = \mathcal{B}_{p_1}^{p_2} (p_2 - p_1) \quad (129)$$

und die also ebenfalls aus einer Kompressibilitätsbestimmung sich ergebende Grösse

$$\mathcal{B}_{p_1}^{p_2} = B^{(p)} + C^{(p)} (p_1 + p_2) - B^{(p)2} p_1 \quad (130)$$

$$\text{ist. Es wird } p v_M = p \rho_{\Gamma}^{-1} M = A_{\Theta} \Theta_M (1 + \Delta), \quad \text{wo} \quad (131)$$

$$\Delta = B^{(p)} p + C^{(p)} p^2 = p \mathcal{B}_{p_1}^{p_2} + p \left\{ \left( \mathcal{B}_{p_1}^{p_2} \right)^2 p_1 + C^{(p)} \{p - (p_1 + p_2)\} \right\}. \quad (132)$$

Es sind also drei Bestimmungen, z. B. eine Dichte<sup>898)</sup>  $\rho_{\Gamma}$  und zwei Kompressibilitäten  $\mathcal{E}$  notwendig um  $M$  zu finden oder umgekehrt  $B$  zu kontrollieren mit  $M$  und  $\rho_{\Gamma}$ , wenn  $\alpha_A$  (vergl. Nr. 82b) und  $\Theta_M$  anderweitig bekannt sind.  $\Theta_M$  erhält man aus drei entsprechenden Operationen mit einem Gas ( $O_2$ ), dessen  $M$  man den Atomgewichten zu Grunde legt (vergl. Einh. b).

b) Kann man in der empirischen Zustandsgleichung (z. B. auf Grund des Korrespondenzgesetzes)  $C$  bei  $\rho_{norm}$  vernachlässigen<sup>899)</sup>, so vereinfacht sich Gl. (56) zu Gl. (57), und dementsprechend Gl. (132), sodass eine  $\rho_{\Gamma}$ - und eine  $\mathcal{E}$ -Bestimmung genügt. Bei einer geforderten Genauigkeit von  $10^{-4}$  in  $M$ , welcher in  $B$  bei gewöhnlicher Temperatur z. B. eine Genauigkeit von 14 ‰ bei  $H_2$ , von 1,4 ‰ bei  $CO_2$  (bei  $100^\circ C$  eine von 0,2 ‰ bei Isopentan) entspricht, muss dazu bei  $0^\circ C$   $t$  etwa 1,8 oder höher sein<sup>900)</sup>.

898) Eine Übersicht über die neueren Gasdichtebestimmungen: *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 5 (1907), p. 203, der mit seinen Schülern viele Anwendungen derselben auf die genaue Bestimmung des Atomgewichts gemacht hat (vergl. Fussn. 909).

899) Durch Vergleichung von  $C^{(p)}$  mit  $C$  findet man, wie *D. Berthelot*, Paris C. R. 144 (1907), p. 269, 145 (1907), p. 317, besonders betont, Gl. (57) bis zu grösseren Dichten gültig als die entsprechende Entwicklung nach  $p$ . Vergl. Fussn. 504.

900) Es ist die Tatsache, dass *Guye*, Paris C. R. 144 (1907), p. 976,  $\Theta_M$  mit  $T_k$  regelmässig veränderlich findet, nicht auf Vernachlässigung von  $C^{(p)}$  zurückzuführen. Bevor ein Grund angeführt wird,  $\Theta_M$  mit  $T_k$  zu verknüpfen, ist es nicht zulässig,  $\Theta_M$  einer Extrapolation nach  $T_k = 0$  zu entnehmen. Vergl. weiter *Guye*, Paris C. R. 144 (1907), p. 1360, 145 (1907), p. 1164, 1330.

79. Anwendung des Korrespondenzgesetzes. *a*) Muss das Molekulargewicht eines Stoffes aus seinen Zustandsgrößen abgeleitet werden (Nr. 77), so kann man unmittelbar, aber nur mit der dem Korrespondenzgesetze entsprechenden Annäherung,  $M : M'$  zweier Stoffe finden durch das Verhältnis  $\rho_T : \rho'_T$  in korrespondierenden Zuständen (Nr. 26), und so, wenn man sich mit dieser Genauigkeit zufrieden gibt, die Kompressibilitätsbestimmungen umgehen<sup>901</sup>).

*b*) Mit derselben Genauigkeit kann man zu demselben Zweck auch  $B$  und  $C$  einem gemeinschaftlichen mittleren  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  als Funktion von  $t$  für alle normalen Stoffe (Nr. 36) entlehnen. Die Bestimmungen von  $\mathcal{A}$  von *Leduc*<sup>902</sup>) kommen darauf hinaus. Eine einfache Formel für  $\mathfrak{B}$  gab *D. Berthelot*<sup>903</sup>). Beide decken sich nahezu (vergl. Nr. 76*b*) mit unserem  $\mathfrak{B}$  (und  $\mathfrak{C}$ ). Dasselbe gilt für die von *Leduc*<sup>889</sup>) neuerdings gegebenen Formeln in Bezug auf  $\mathfrak{B}^{(p)}$  und  $\mathfrak{C}^{(p)}$ .

*c*) Der Gl. (6) zufolge wäre<sup>904</sup>)

$$M \rho_{\Gamma \text{norm}}^{-1} (1 + a_{wN}) (1 - b_{wN}) = \Theta_M. \quad (133)$$

Formal kann man diese Beziehung beibehalten, wenn man wie in Nr. 38*c*  $a_w$  und  $b_w$  als Funktionen von  $t$  und  $v$  (oder  $p$ ) auffasst<sup>905</sup>)<sup>906</sup>).

901) *A. Leduc*, Fussn. 894, und *Ph. A. Guye*, Paris C. R. 140 (1905), p. 1386.

902) Die von *A. Leduc* und *P. Sacerdote*, Paris C. R. 125 (1897), p. 297, *Leduc* [a] p. 60, im Anschluss an die Entwicklung  $\mathcal{E} = a_L (p_2 - p_1) + b_L (p_2 - p_1)^2$  (die Versuche von *Leduc* und *Sacerdote* geben den Wert von  $b_L$  nur sehr unsicher) eingeführte Grösse  $\mathcal{A}_p = \left[ \frac{1}{pv} \left( \frac{\partial pv}{\partial p} \right)_T \right]_p$  findet sich bei *H. Kamerlingh Onnes*

und *C. Zakrzewski*, Fussn. 897, ausgedrückt in den Virialkoeffizienten  $A, B, C$  (siehe aber Fussn. 360), welche nach Gl. (36) und (35) Funktionen von  $t$  sind. Nach *Leduc* ist  $\mathcal{A}_p$  eine ziemlich komplizierte Funktion von  $t$ , welche abgeleitet wurde aus Kompressibilitätsbestimmungen bei einer grossen Zahl von Gasen. Diese Funktion ist hiermit auf die mittlere reduzierte Zustandsgleichung Gl. (34) wohl genügend zurückgeführt.

903) *D. Berthelot* [b] p. 31. Vergl. Paris C. R. 144 (1907), p. 194, wo auch eine Kritik auf die Rechnungen *Guye's*, Fussn. 906.

904) *J. D. van der Waals* [a] p. 85.

905) Die Änderung von  $a_w$  und  $b_w$  mit  $v$  und  $t$  ist besonders zu beachten, wenn man für assoziierte Stoffe  $a_{wN}$  und  $b_{wN}$  für Gl. (133) aus  $p_k$  und  $T_k$  ableiten wollte, vergl. *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 8 (1910), p. 222. In seiner früheren Arbeit [a] unterschied *Leduc* auf Grund der Vergleichung von  $\mathfrak{B}^{(p)}$  und  $\mathfrak{C}^{(p)}$  verschiedene Gruppen von Stoffen (Nr. 34), entsprechend dem Umstande, dass nur in diesen Gruppen die Änderungen von  $a_w$  und  $b_w$  mit  $v$  und  $t$  korrespondierende sind. In der neueren Arbeit<sup>889</sup>) liessen dieselben sich aber zurückbringen zu einer Gruppe von normalen Stoffen und zu einigen isolierten devirenden Stoffen, die sich, was die unter-

d) Wenn Dichtebestimmungen bei genügend hohen reduzierten Temperaturen <sup>907)</sup> zulässig sind, haben diese den Vorteil, dass die Kompressibilitätskorrektur  $\Delta$  (Nr. 78) bei demselben Druck viel kleiner wird als bei niedrigem  $t$ .  $\Delta$  wird nämlich bei hohen Temperaturen (vergl. Nr. 78 und 36) proportional  $t^{-1}$  und fällt bei genügend hohem  $t$  fort.

80. Vergleichung der physikalischen mit den chemischen Bestimmungen. a) Die nach Nr. 78b bei Vernachlässigung von  $C$  von *D. Berthelot* <sup>895)</sup> mit  $\mathcal{E}$ -Bestimmungen (Nr. 78) von *Leduc* und *Sacerdote* <sup>902)</sup>, ebenso von *Rayleigh* <sup>908)</sup> mit eigenen  $\mathcal{E}$ -Bestimmungen aus ebenfalls eigenen  $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$  abgeleiteten  $M$  für  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  mit Beziehung auf  $\text{O}_2$ , stimmen vortrefflich mit den auf chemischem Weg gefundenen, was  $\text{N}_2$  betrifft, nachdem das Atomgewicht von *Stas* durch *Guye* <sup>909)</sup> u. A. berichtigt ist. Dies verbürgt schon, dass auch die Verwendung der Bestimmungen von  $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$  zur Ableitung der Werte von  $B$  gerechtfertigt ist, was man auch durch Übereinstimmung der auf diese Weise mit den durch Kompressibilitätsbestimmungen erhaltenen Werten, z. B. für  $\text{CO}_2$  <sup>910)</sup>, bestätigt findet.

suchten Größen betrifft, als durch Einführung eines scheinbaren kritischen Druckes (vergl. Nr. 38b und Fussn. 393) auf die ersteren reduzierbar herausstellen.

906) Es ist dies nicht, wie *Guye*, Paris C. R. 138 (1904), p. 1213, 140 (1905), p. 1241, J. chim. phys. 3 (1905), p. 321, meint, eine unabhängige Methode, sondern nur eine andre Rechnungsweise nach denselben Daten wie b. Vergl. auch Fussn. 903.

907) *A. Jaquerod* und *F. L. Perrot*, Paris C. R. 140 (1905), p. 1542. *Guye* nennt diese die Methode der hohen Temperaturen. Vergl. *D. Berthelot*, Fussn. 909. Vergl. weiter die Übersicht von *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 769, wo noch zwei von *Baume* stammende Methoden und eine von *Guye* zur Ableitung des Molekulargewichts angeführt werden.

908) *Lord Rayleigh*. London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153; ZS. physik. Chemie 52 (1905), p. 705. Die betreffenden Dichtebestimmungen brachten *Rayleigh* auf die Spur des Argons.

909) *Ph. A. Guye* und *S. Bogdan*, J. chim. phys. 3 (1905), p. 537; *A. Jaquerod* und *S. Bogdan* *ibid.* p. 562; *R. W. Gray*, Proc. Chem. Soc. 21 (1905), p. 156, J. Chem. Soc. 89 (1906), p. 1173. Übersicht: *Ph. A. Guye*, Paris Bull. Soc. chim. (3) 33 (1905), p. I = Arch. sc. phys. et nat. (4) 20, p. 231, 351, und J. chim. phys. 4 (1906), p. 174. Vergl. *Ph. A. Guye* und seine Mitarbeiter, Genève Mém. Soc. de phys. et d'hist. natur. 35 (1907), p. 547, und *Th. W. Richards*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 92. Vergl. auch *D. Berthelot*, Paris C. R. 145 (1907), p. 65, 180.

910) Man findet für  $\text{CO}_2$  aus  $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$  nach *Guye* <sup>898)</sup> und dem Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  nach *Chappuis* <sup>927)</sup> mit einer Korrektur für  $C(p)$  nach Gl. (37):  $B_{20^\circ\text{C}}^{(p)} = -0,00552$ , während die Kompressibilitätsbestimmungen von *Keesom*, [a] p. 23, ebenfalls für  $C(p)$  korrigiert [vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 18]  $B_{20^\circ\text{C}}^{(p)} = -0,00561$  geben.

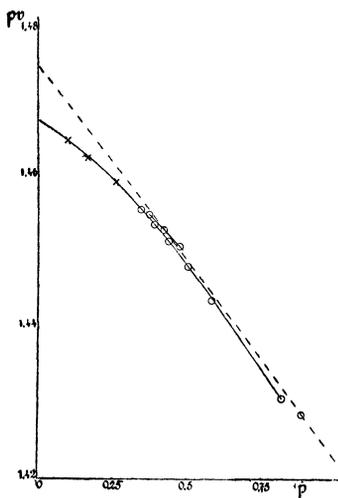


Fig. 74.

b) Besonders erwähnt seien noch die von *Ramsay* und *Steele*<sup>911)</sup> gemachten Versuche mit Dämpfen (Fig. 74 gibt z. B.  $p v$  als Funktion von  $p$  für Toluol bei  $129,6^\circ \text{C}$ ), aus welchen sie folgern, dass die Dichtebestimmung ungeeignet ist, um  $M$  zu finden. Denn wenn letztere Folgerung richtig wäre, so würden die Betrachtungen der vorigen Nummern und dieser Nr. *a* ihren Boden verlieren. Für eine richtige Beurteilung der Resultate von *Ramsay* und *Steele* ist aber nicht zu übersehen:  $\alpha$ ) dass nach Nr. 78*b* nach Gl. (132) gerechnet werden muss und Vernachlässigung von  $C$  hier nicht erlaubt ist,  $\beta$ ) dass die Reduktion für die Temperatur nach der Sauerstoffskala gemacht ist, aber mit  $\alpha_A$  zu geschehen hätte,  $\gamma$ ) dass nicht aufgeklärte systematische (vielleicht auch auf Adsorption, vergl. Nr. 39*a*, beruhende) Unterschiede zwischen den Bestimmungen bei kleineren und denjenigen bei grösseren Dichten bestehen<sup>912)</sup>. Was die *Ramsay* und *Steele*'schen Bestimmungen bei grösseren Dichten für sich betrifft, hat *Reinganum*<sup>913)</sup> gezeigt, wie man mit Berücksichtigung von  $B$  auf bessere  $M$  kommt, und dies durch eigene Messungen bei Vernachlässigung von  $C$  bestätigt. Nach Ref. wäre mit Rücksicht auf das eben unter  $\gamma$ ) angeführte bei Dampfdichtebestimmungen immer darauf zu achten, dass man auch  $C$  zu berücksichtigen hat, und wäre, wenn man nicht nach Nr. 78*a* drei Bestimmungen vornimmt, die Korrektur für  $C$  nötigenfalls der mittleren empirischen Zustandsgleichung zu entnehmen. Mehr zu empfehlen ist es aber drei Bestimmungen zu machen, was dann in vielen Fällen

911) *W. Ramsay* und *B. D. Steele*. *Phil. Mag.* (6) 6 (1903), p. 492.912) Dem entspricht die von *Ramsay* und *Steele* befolgte, in Fig. 74 durch die gezogene Kurve angedeutete Extrapolation, welche von dem Gedanken ausgeht, dass die Isothermen bei abnehmender Dichte sich nach der Druckachse biegen. Die Erwartung von *Ramsay* und *Steele*, dass das Ende der Isotherme der  $p$ -Achse parallel ist, steht mit Gl. (128) in offenbarem Widerspruch. Die gestrichelte Linie gibt das richtige  $M$ . Vergl. auch *Ph. A. Guye*, *Paris C. R.* 145 (1907), p. 1330 und besonders *A. Leduc*, *Paris C. R.* 148 (1909), p. 832 und Fussn. 889.913) *M. Reinganum*. *ZS. physik. Chemie* 48 (1904), p. 697; *Verh. d. D. physik. Ges.* 7 (1905), p. 75.

auch erlauben wird, den Druck zu steigern, bei einer der Bestimmungen unter Umständen z. B. bis auf 2 Atm.

c) Zu besonders grossen Werten von  $B$  gehören die *abnormen Dampfdichten*. Insoweit dieselben nicht mit der Assoziation (Nr. 35 und 69c) oder mit Polymerisationen (Nr. 1b) zusammenhängen, sind diese auf Gl. (131) zurückzuführen. Gl. (132) lässt beträchtliche Werte von  $\Delta$  zu <sup>914</sup>).

### b) Reduktion des Gasthermometers auf die Kelvinskala.

81. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient. a) Bei thermometrischen Bestimmungen spielt der Unterschied des *mittleren Spannungs-*

*koeffizienten* <sup>915</sup>) zwischen zwei Temperaturen:  $\alpha_v^{t_1-t_2} = \frac{1}{p_1} \left( \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} \right)$ ,

und des *mittleren Ausdehnungskoeffizienten* <sup>915</sup>) zwischen zwei Tempe-

peraturen:  $\alpha_p^{t_1-t_2} = \frac{1}{v_1} \left( \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} \right)$  von dem Wert für den *Avogadro'schen*

Zustand  $\left( \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A t_1} = \frac{1}{T_1} \right)$  eine grosse Rolle. In diesen Unterschieden

sowie in den Abweichungen der Gasthermometerskalen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck von der *Kelvinskala* (Nr. 82) kommt besonders die Änderung von  $\mathfrak{B}$  mit der reduzierten Temperatur zum Ausdruck.

Dies zeigt sich bei dem zu einer gegebenen Dichte gehörenden absoluten Spannungscoeffizienten, der nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , wie im Allgemeinen, so auch bei thermometrischen Gasdichten d. h. in der Nähe der Normaldichte, unabhängig von der Temperatur  $= \frac{R_w}{v - b_w}$  sein würde.

Wir haben aber schon Nr. 42 gesehen, dass die Sache durch die Veränderlichkeit von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  nicht so einfach liegt.

914) Nach *van der Waals* (vergl. Nr. 77a) bis 2%. Vergl. auch Nr. 86a.

915) Wir nennen  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$  bzw.  $\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$  den *absoluten Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*,  $\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \alpha_v^t$  bzw.  $\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha_p^t$  den *relativen* oder *kurz Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten*. Der direkten Beobachtung sind nur die mittleren Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten zugänglich. Auf den Einfluss der Definition der Atmosphäre (vergl. Fussn. 3) machte *D. Mendelejeff*, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877), p. 81, aufmerksam.

b) Die empirische Zustandsgleichung (31) gibt <sup>916)</sup> :

$$\left( \alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A \right) t = (1 + \alpha_A t) \left[ (B_t - B_{0^\circ\text{C}}) p_{0^\circ\text{C}} + \right. \\ \left. + \left\{ C_t - C_{0^\circ\text{C}} - 2 B_{0^\circ\text{C}} (B_t - B_{0^\circ\text{C}}) \right\} p_{0^\circ\text{C}}^2 \dots \right]. \quad (134)$$

Dass bei sinkendem  $p_{0^\circ\text{C}}$  dieser Unterschied Null zustrebt, folgerte *Regnault* <sup>146)</sup> aus seinen Versuchen. Die entgegengesetzten Resultate der Versuche *Melander's* <sup>917)</sup> für  $\text{H}_2$  sind durch die entsprechenden Beobachtungen von *Chappuis* <sup>918)</sup> für  $\text{N}_2$  genügend widerlegt.

c) Aus Gl. (35) und (36) ergibt sich behufs der ersten Annäherung von  $\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_A$  :

$$B_t - B_{0^\circ\text{C}} = \frac{RT_k^2}{p_k} \left\{ b_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}} \right) + b_3 T_k \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{0^\circ\text{C}}^2} \right) \dots \right\}. \quad (135)$$

Man findet aus dieser Formel für verschiedene Gase bei demselben  $T$  im Allgemeinen <sup>919)</sup> eine um so kleinere Differenz, je kleiner  $T_k$  ist. Bei  $\text{H}_2$  und  $\text{He}$  ist dementsprechend der Unterschied nur sehr gering <sup>920)</sup>. Bei

916) *Leduc* [a] p. 94 u. f. leitete entsprechende Formeln ab, um aus seinem  $\mathcal{A}_p$  mit Berücksichtigung von  $b_L$  (Fussn. 902) Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Gase zu berechnen. Vergl. die neueren Berechnungen von *A. Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1173.

917) *G. Melander*. Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 135, vergl. *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 789, Acta Soc. Scient. Fenn. 33 Nr. 10 (1905).

918) Versuche von *Chappuis*, Trav. et Mém. Bur. Intern. 6 (1888), 13 (1907), sowie die Arbeiten von *D. Berthelot* [b], *Callendar*, Phil. Mag. (5) 48 (1899), p. 540, (6) 5 (1903), p. 48, *Travers*, *Senter* und *Jaquerod*, London Phil. Trans. A 200 (1903), p. 105, sind besprochen in den Arbeiten von *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*, Leiden Comm. Nr. 60 (1900), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b, 101b (1907), und *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907). Für neue Bestimmungen von Spannungskoeffizienten siehe weiter: *Jaquerod* und *Perrot*, Paris C.R. 138 (1904), p. 1032, *Jaquerod* und *Scheuer*, Paris C.R. 140 (1905), p. 1384, *Makower* und *Noble*, London Proc. Roy. Soc. 72 (1903), p. 379, *J. Lebedeff*, J. de phys. (3) 10 (1901), p. 157, *A. Leduc* [a] p. 100.

919) Es kann aber bei nicht viel verschiedenen Werten von  $T_k$  durch  $p_k$  ein Unterschied in anderer Richtung bedingt werden.

920) In Leiden Comm. Nr. 102b (1907) hat *Kamerlingh Onnes* für  $\text{He}$   $\alpha_v^{0^\circ-100^\circ\text{C}}$  bei  $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$  aus den individuellen Virialkoeffizienten berechnet. Es ist dieser Wert mit der Vergleichung von dem  $\text{H}_2$ - und dem  $\text{He}$ -Thermometer durch *Travers*, *Senter* und *Jaquerod* <sup>918)</sup> in Übereinstimmung zu bringen. Dass für  $\text{He}$  bei  $p_{0^\circ\text{C}} = 1,3$   $\alpha_v - \alpha_A$ , in Übereinstimmung mit dem Wert von  $B_t - B_{0^\circ\text{C}}$ , negativ gefunden wird, sagt aus, dass, um Anschluss

so grossem  $v$ , dass in Gl. (31) das Glied mit  $C$  (vergl. Nr. 78b) u. s. w., und so hohem  $t$ , dass in  $\mathfrak{B}$  die Glieder  $b_2$  u. s. w. nicht mehr in Betracht kommen, ist der Spannungskoeffizient unabhängig von der Temperatur. *Regnault*<sup>146)</sup> schloss, dass dieses bei seinen Gasthermometern mit  $H_2$ , Luft,  $CO_2$  der Fall sei, nicht aber für  $SO_2$ , dessen abweichendes Verhalten jedoch von *van der Waals* [a] p. 70 durch Adsorption erklärt wurde. Aus den Versuchen von *Chappuis*<sup>918)</sup> mit  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  geht aber hervor, dass die Unabhängigkeit von der Temperatur nur annähernd stattfindet.

d) Betrachtet man den Spannungskoeffizienten bei derselben Temperatur, aber bei verschiedenen Dichten<sup>921)</sup>, so deutet der Verlauf des Spannungskoeffizienten in der Nähe der Normaldichte nach Gl. (134) schon auf das von *Amagat*<sup>922)</sup> aus seinen Versuchen mit  $H_2$  bei viel grösseren Dichten gefolgerte Verhalten, dass nämlich der Spannungskoeffizient anfänglich mit  $p_{0^\circ C}$  zunimmt, nachher aber ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen.

e) Für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten (vergl. a) können analoge Betrachtungen, wie für den Spannungskoeffizienten gegeben sind, angestellt werden. In erster Annäherung gibt die empirische Zustandsgleichung (vergl. Nr. 78a):

$$\left( \alpha_p^{0^\circ C-t} - \alpha_A \right) t = p \left( B_t^{(p)} - B_{0^\circ C}^{(p)} \right) \left( 1 + \alpha_A t \right) = p \left\{ B_t - B_{0^\circ C} (1 + \alpha_A t) \right\}. \quad (136)$$

der mittleren reduzierten Zustandsgleichung an He für  $0^\circ$  und  $100^\circ C$  zu bekommen,  $b_2$ ,  $b_3$  u. s. w. [vergl. Gl. (37)] für diesen Stoff nicht alle negativ bleiben können. Wenn Gl. (37) sich auch für diese Werte von  $t$  als den zwei- und mehratomigen Stoffen angeschlossen zeigen würde [vergl. für  $H_2$  aber auch schon *Leiden Comm. Nr. 109A* (1909), p. 9], so dürfte die sich hier zeigende Deviation der einatomigen darauf hinweisen, dass die Moleküle der ersten in Vergleich mit denen der letzten Stoffe eine gewisse Ausdehnung mit der Temperatur zeigen, eine Lockerung, welche auch durch das Anwachsen ihrer spezifischen Wärme  $\gamma_{vA}$  mit der Temperatur angezeigt wird (Nr. 55 und 56) und mit derselben vielleicht in numerische Beziehung zu setzen wäre. Die einatomigen würden dann nicht in der allgemeinen reduzierten Zustandsgleichung aufgenommen werden können, sondern eine Klasse für sich beanspruchen (vergl. Nr. 36).

921) Die Temperaturbestimmungen unter dem Siedepunkt des Heliums geschehen bei Dichten, die weniger als  $\frac{1}{3}$  der Normaldichte sind. Der Druck ist dann nur noch etwa 2 mm.

922) *E. H. Amagat*, Rapp. Congr. intern. de Phys. Paris 1900 t. 4, p. 551, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 651. Bei  $H_2$  fand er sogar, dass der Spannungskoeffizient, nachdem das Maximum passiert ist, wieder den Wert, welchen er bei niedrigen Drucken hat, zurückbekommt, wenn nämlich der Ausdruck  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  (vergl. Nr. 45a) wieder durch den Nullwert geht.

Bei sinkendem  $p$  strebt auch dieser Unterschied nach Null, so dass  $\alpha_{pA} = \alpha_{vA}$ . Aus Gl. (136) und (134) ergibt sich in erster Annäherung die für die Beurteilung von  $B$  anwendbare Gleichung

$$\alpha_v^{0^\circ\text{C}-t} - \alpha_p^{0^\circ\text{C}-t} = B_t \alpha_A p_{0^\circ\text{C}}, \quad (137)$$

in welcher Gleichung  $\alpha_p$  für den Druck  $p_{0^\circ\text{C}}$ , der in der Bestimmung von  $\alpha_v$  als Druck bei  $0^\circ\text{C}$  eingeht, zu nehmen ist.

Da meistens das Gasthermometer mit konstantem Volumen (Nr. 82) benutzt wird, liegen Bestimmungen der Ausdehnungskoeffizienten in geringerer Zahl als solche der Spannungskoeffizienten vor. Es seien genannt die von *Chappuis* (vergl. Fussn. 918). Vergl. ebenfalls die Bestimmungen von *Regnault*<sup>146</sup> und die Arbeit von *Buckingham*<sup>923</sup>).

## 82. Die absolute Temperatur und der absolute Nullpunkt.

a) Die Bestimmung der absoluten Temperaturskala, eine für die Rechnungen der vorigen Nummern nötige Grundlage, beruht teilweise ebenfalls auf der Anwendung der Zustandsgleichung, indem die Korrekturen an der direkten Angabe der Gasthermometer mit konstantem Volumen oder Druck (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22), um dieselbe auf absolute Temperatur (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 und 9) zu reduzieren, teilweise (oder, bei der später in dieser Nr. erörterten Annahme, ganz) nach Nr. 81 angebracht werden können. Wir werden diese Korrektur zerlegen in die Korrektur des gewöhnlichen Gasthermometers auf die Skala, welche für ein Gasthermometer mit Gas gelten würde, welches sich in dem *Avogadro'schen* Zustande befindet, und in die Korrektur, welche von dieser Skala, welche man die *Avogadro'skala* nennen könnte, auf die Skala der absoluten Temperatur führt, die wir die *Kelvinskala* genannt haben.

Zur Bestimmung der letzteren Korrektur können mit dem Thermometergas angestellte Messungen des *Joule-Kelvin-Effektes* (Nr. 90) herangezogen werden<sup>924</sup>), indem aus Gl. (173), in der  $T$  auf die *Kelvin-*

923) *E. Buckingham*. Bull. Bureau Standards (1907), p. 237.

924) Vergl. die Arbeiten von *J. P. Joule* und *W. Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481, London Phil. Trans. 143 (1853), p. 357, 145 (1854), p. 321, 152 (1862), p. 579, *J. Rose-Innes*, Phil. Mag. (5) 45 (1898), p. 227, (5) 50 (1900), p. 251, (6) 2 (1901), p. 130, (6) 6 (1903), p. 353, (6) 15 (1908), p. 301, *H. Pellat*, Paris C. R. 136 (1903), p. 809, *R. A. Lehfeldt*, Nature 67 (1903), p. 550, Chem. News 87 (1903), p. 177, *H. L. Callendar*, Phil. Mag. (6) 5 (1903), p. 48 (vergl. Fussn. 918), *E. Buckingham*, Fussn. 923. Für die Temperaturmessung mittels der Verdampfungswärme vergl. *F. Henning*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 645. In diesen

skala bezogen werden muss, was nötigenfalls durch  $T_{(K)}$  angegeben werden soll, und aus Gl. (128) mit Gl. (32), in der  $T$  sich auf die *Avogadro*skala bezieht, was wir nötigenfalls durch  $T_{(A)}$  angeben werden, in erster Annäherung als Beziehung zwischen jenen beiden Temperaturskalen die Gleichung

$$d \ln T_{(K)} = d \ln T_{(A)} \cdot \left[ 1 + p \left\{ \frac{dB^{(p)}}{d \ln T_{(A)}} - \frac{\gamma_{v(A)}}{RT_{(A)}} \left( \frac{dT_{(A)}}{dp} \right)_{\mathfrak{F}_{sp}=\text{konst}} \right\} \right] \quad (138)$$

abgeleitet wird. Die vorliegenden experimentellen Bestimmungen des *Joule-Kelvin*-Effektes (Nr. 90a) haben einen Unterschied zwischen der *Kelvinskala* und der *Avogadro*skala über das von denselben umfasste Temperaturgebiet nicht ergeben. Für hohe Temperaturen wird die Übereinstimmung beider Skalen innerhalb der bis jetzt erreichten Genauigkeitsgrenzen dargetan durch die Übereinstimmung zwischen der auf Strahlungsmessungen fussenden Temperaturskala <sup>27)</sup> und der *Avogadro*skala. Bei tiefen Temperaturen steht der Realisierung der *Kelvinskala* durch Bestimmungen des *Joule-Kelvin*-Effektes die auch bei anderen Temperaturen schwer wiegende Schwierigkeit der Verwirklichung desselben als isenthalpischen Prozesses entgegen <sup>925)</sup>. Man wird denselben in diesem Gebiet z. B. Bestimmungen von  $\gamma_{v(A)}$  für das Thermometergas bei verschiedenen Drucken, die mittels Gl. (92) Enc. V 3, Art. *Bryan*, oder Bestimmungen von  $\lambda$  (vergl. Fussn. 924), die mittels Gl. (138) Enc. V 3, Art. *Bryan*, die Korrektur von der *Avogadro*skala auf die *Kelvinskala* zu berechnen erlauben, vorziehen. Wir haben mit Rücksicht auf die Tatsache, dass entgegengesetzte Ergebnisse nicht vorliegen, diese Korrektur Null gesetzt.

Die Korrektur des Gasthermometers mit konstantem Volumen <sup>926)</sup> (vergl. Einh. c) auf die *Avogadro*skala, bei jener Annahme zugleich die Kor-

Arbeiten wird sogleich die Gesamtkorrektur von Gasthermometerskala auf *Kelvinskala* behandelt, vergl. auch *M. Planck* [a] p. 132.

<sup>925)</sup> Vergl. wegen dieser Schwierigkeiten *J. P. Dalton*, Fussn. 1095 (vergl. Fussn. 1107).

Auf die Frage, wie die *Kelvinskala* zu realisieren ist für Temperaturen, bei welchen die Dampfspannung des Heliums zu gering geworden ist, um eine Anwendung als Thermometergas zu ermöglichen, obgleich dieselbe sich bei dem Studium der Zustandsgleichung des festen Zustandes in diesem Gebiet stellen wird, gehen wir in diesem Artikel nicht ein.

<sup>926)</sup> Wie die entsprechende Korrektur für das Gasthermometer bei konstantem Druck abzuleiten ist, ist einleuchtend. Wir beschäftigen uns weiter nur mit demselben bei konstantem Volumen.

reaktion auf die *Kelvinskala*  $t_{(K)} - t_{\text{gas } v}$ , als  $t_{\text{gas } v} = \frac{p - p_{0^\circ\text{C}}}{p_{100^\circ\text{C}} - p_{0^\circ\text{C}}} \cdot 100$ , ergibt sich in erster Annäherung zu  $t_{(A)} - t_{\text{gas } v} =$

$$\frac{p_{0^\circ\text{C}} t}{\alpha_A A_{0^\circ\text{C}}} \left\{ \frac{B_{100^\circ\text{C}}(1 + \alpha_A \cdot 100) - B_{0^\circ\text{C}}}{100} - \frac{B_t(1 + \alpha_A t) - B_{0^\circ\text{C}}}{t} \right\}. \quad (139)$$

*D. Berthelot* [b] legte seinen Berechnungen z. B. der Korrekturen des internationalen Wasserstoffthermometers (Einh. *c*) auf die *Kelvinskala* seine Formel für  $\mathfrak{B}$  (vergl. Nr. 79b) zu Grunde, die er mit den Kompressibilitätsbestimmungen nahe der Normaldichte für verschiedene Gase nach dem Korrespondenzgesetz und besonders mit den genauen Messungen von *Chappuis*<sup>927</sup> über  $\text{H}_2$ -,  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Thermometer als übereinstimmend nachwies. *Kamerlingh Onnes* und *Braak*<sup>928</sup>) verwendeten dazu die aus ihren Isothermenbestimmungen<sup>354</sup>) hervorgegangenen individuellen Virialkoeffizienten<sup>367</sup>), was die Feststellung dieser Korrekturen für die tiefen Temperaturen bis  $-217^\circ\text{C}$  ohne Extrapolation gestattete<sup>929</sup>).

b) Gl. (134) bzw. (136) geben an, wie aus Bestimmungen von Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_A$  abgeleitet werden kann, entweder aus Bestimmungen von  $\alpha_v$  oder  $\alpha_p$  bei verschiedenem (Anfangs-) Druck durch Extrapolation bis zum Druck 0, oder aus Bestimmungen bei einem Druck und Hinzuziehen von  $B_t$  und  $B_{0^\circ\text{C}}$  (wenn nötig  $C_t$  und  $C_{0^\circ\text{C}}$ ) aus Kompressibilitätsbestimmungen. Erstere Methode liefert aus Bestimmungen des Spannungskoeffizienten von  $\text{N}_2$  durch *Chappuis* und *Harker*<sup>930</sup>)  $\alpha_A = 0,00366178$ . *D. Berthelot* [b] fand nach der zweiten aus Bestimmungen von Spannungs-, bzw. Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilität von  $\text{N}_2$  sowie aus solchen von  $\text{H}_2$  in einem Hartglasreservoir<sup>931</sup>) durch *Chappuis*<sup>927</sup>)  $\alpha_A = 0,00366180$ . Wir runden ab zu  $\alpha_A = 0,0036618$  und setzen dementsprechend  $0^\circ\text{C} = 273,09\text{K}$  (Einh. *c*), welche Zahl *Berthelot* auch mit den Bestimmungen des *Joule-Kelvin-*

927) *P. Chappuis*. Trav. et Mém. Bur. internat. 13 (1907).

928) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*. Leiden Comm. Nr. 101b (1907). Für das internationale He-Thermometer: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102b (1907).

929) Gl. (37) ist an diese Bestimmungen noch nicht angeschlossen. und gibt dementsprechend etwas verschiedene Werte, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 97b (1907).

930) *P. Chappuis* und *J. Harker*. Trav. et Mém. Bur. internat. 12 (1902).

931) Die Bestimmungen an  $\text{H}_2$  in einem Platiniridiumreservoir lieferten etwas abweichende Werte. Vergl. auch *E. H. Amagat*, Paris C. R. 153 (1911), p. 854.

Effektes in Übereinstimmung fand und *Kamerlingh Onnes* und *Braak*<sup>932)</sup> mit ihren *B*-Werten aus dem *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*'schen<sup>933)</sup> Spannungskoeffizienten von  $H_2$  ableiteten.

### B. Ausführungen zur Liquid-Gas-Konnodale und ihrer unmittelbaren Umgebung.

83. Die Dampfspannungsformeln. a) Die Liquid-Gas-Konnodale (vergl. Nr. 60 und 61) bietet ein sehr scharfes Mittel, um die Richtigkeit der *Gibbs*'schen Fläche entlang einer Linie zu prüfen. Kleine Formunterschiede dieser Fläche zeigen sich im Allgemeinen sogleich durch bedeutende Änderungen der Kurve. Man hat guten Grund, zu erwarten, dass eine thermische Zustandsgleichung, welche für die auf der Konnodale liegenden Dichten den richtigen Wert von  $p$  liefert, und die weiter auf den *Avogadro*'schen Zustand führt und nahezu geradlinige Isopyknen im  $p, T$ -Diagramm gibt (vergl. Nr. 42), bei höheren Temperaturen jedenfalls annähernd der Wirklichkeit entsprechen wird. So ist denn auch die Form, welche *Clausius*  $a_w$  gab (Nr. 48e), gewählt, damit die Konnodale richtig herauskommt. Wir vereinen im Folgenden die Untersuchungen verschiedener Art, welche sich auf die Liquid-Gas-Konnodale beziehen. Auf viele Ergebnisse wurde bei den Betrachtungen der vorigen Abschnitte schon hingewiesen.

b) Der Gleichgewichtsdruck Liquid-Gas für ebene<sup>934)</sup> Trennungsf lächen, *Maximumdampfspannung*, kurz *Dampfspannung*, stellt sich nur ein, wenn Flüssigkeit mit einer ebenen Fläche anwesend ist. Ist dies nicht der Fall, so wird der metastabile Zustand<sup>935)</sup> bei bestimmter

932) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 101b (1907), besonders p. 14 Fussn. 2.

933) *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Boudin*. Leiden Comm. Nr. 60 (1900).

934) Für den Gleichgewichtsdruck bei gekrümmten Flächen siehe Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 5 (vergl. auch Fussn. 160). *O. Lehmann*, Physik ZS. 7 (1906), p. 392, sieht in der Erfahrung, dass z. B. Tröpfchen ungleicher Grösse während längerer Zeit nebeneinander bestehen bleiben können, einen Widerspruch gegen den *Kelvin*'schen Satz der Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Oberflächenkrümmung. Man soll dabei aber nicht übersehen, dass solche Tröpfchen trotz verschiedener Krümmung ihrer verschiedenen Dichte wegen mit demselben Dampf in Druckgleichgewicht sein können und dass daher, wiewohl die Unterschiede des thermodynamischen Potentials dahin wirken müssen, dass schliesslich die kleineren Tropfen in die grösseren aufgenommen werden, dieses eine sehr viel längere Zeit beanspruchen wird als das Überdestilliren, wenn im Dampf Druckunterschiede existiren. Vergl. auch Fussn. 795.

935) Vergl. Fussn. 160.