

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_0448

LOG Titel: a) Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen.

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

a) Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen und Dämpfen.

77. **Korrektion der Normaldichte auf die theoretische Normaldichte.** a) Schon aus den *van der Waals'schen* Grundanschauungen⁸⁹²⁾ 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 ist⁸⁹³⁾. Diese Korrektion wurde zuerst experimentell berücksichtigt von *Leduc*⁸⁹⁴⁾, 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*⁸⁹⁵⁾ berechnet und angewandt und von *van der Waals*⁸⁹⁶⁾ 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 ρ in der Nähe der Normaldichte zu der theoretischen Normaldichte anzugeben, kann man Gl. (56) nach p entwickeln⁸⁹⁷⁾. 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*⁸⁹⁵⁾ 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 Dichte⁸⁹⁸⁾ ρ_{Γ} und zwei Kompressibilitäten \mathcal{E} notwendig um M zu finden oder umgekehrt B zu kontrollieren mit M und ρ_{Γ} , wenn α_A (vergl. Nr. 82b) und Θ_M anderweitig bekannt sind. Θ_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 ρ_{norm} vernachlässigen⁸⁹⁹⁾, so vereinfacht sich Gl. (56) zu Gl. (57), und dementsprechend Gl. (132), sodass eine ρ_{Γ} - 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 sein⁹⁰⁰⁾.

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, Θ_M mit T_k regelmässig veränderlich findet, nicht auf Vernachlässigung von $C^{(p)}$ zurückzuführen. Bevor ein Grund angeführt wird, Θ_M mit T_k zu verknüpfen, ist es nicht zulässig, Θ_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 umgehen⁹⁰¹).

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) entnehmen. Die Bestimmungen von \mathcal{A} von *Leduc*⁹⁰²) kommen darauf hinaus. Eine einfache Formel für \mathfrak{B} gab *D. Berthelot*⁹⁰³). Beide decken sich nahezu (vergl. Nr. 76*b*) mit unserem \mathfrak{B} (und \mathfrak{C}). Dasselbe gilt für die von *Leduc*⁸⁸⁹) neuerdings gegebenen Formeln in Bezug auf $\mathfrak{B}^{(p)}$ und $\mathfrak{C}^{(p)}$.

c) Der Gl. (6) zufolge wäre⁹⁰⁴)

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

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) auffasst⁹⁰⁵)⁹⁰⁶).

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 Arbeit⁸⁸⁹) 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 ⁹⁰⁷) zulässig sind, haben diese den Vorteil, dass die Kompressibilitätskorrektur Δ (Nr. 78) bei demselben Druck viel kleiner wird als bei niedrigem t . Δ 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* ⁸⁹⁵) mit \mathcal{E} -Bestimmungen (Nr. 78) von *Leduc* und *Sacerdote* ⁹⁰²), ebenso von *Rayleigh* ⁹⁰⁸) mit eigenen \mathcal{E} -Bestimmungen aus ebenfalls eigenen $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$ abgeleiteten M für H_2 , N_2 , CO mit Beziehung auf O_2 , stimmen vortrefflich mit den auf chemischem Weg gefundenen, was N_2 betrifft, nachdem das Atomgewicht von *Stas* durch *Guye* ⁹⁰⁹) 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 CO_2 ⁹¹⁰), 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 CO_2 aus $\rho_{\Gamma_{\text{norm}}}$ nach *Guye* ⁸⁹⁸) und dem Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0°C und 20°C nach *Chappuis* ⁹²⁷) 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.

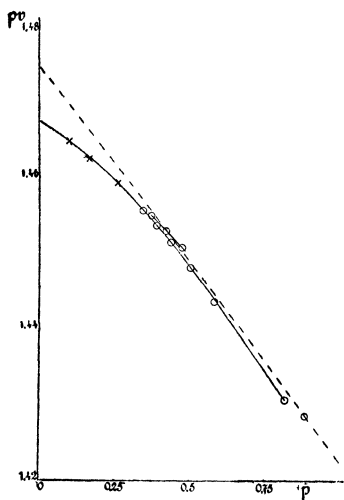


Fig. 74.

b) Besonders erwähnt seien noch die von *Ramsay* und *Steele*⁹¹¹⁾ 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: α) dass nach Nr. 78*b* nach Gl. (132) gerechnet werden muss und Vernachlässigung von C hier nicht erlaubt ist, β) dass die Reduktion für die Temperatur nach der Sauerstoffskala gemacht ist, aber mit α_A zu geschehen hätte, γ) dass nicht aufgeklärte systematische (vielleicht auch auf Adsorption, vergl. Nr. 39*a*, beruhende) Unterschiede zwischen den Bestimmungen bei kleineren und denjenigen bei grösseren Dichten bestehen⁹¹²⁾. Was die *Ramsay* und *Steele*'schen Bestimmungen bei grösseren Dichten für sich betrifft, hat *Reinganum*⁹¹³⁾ 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 γ) 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 Korrektion 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 Δ zu ⁹¹⁴).

b) Reduktion des Gasthermometers auf die Kelvinskala.

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

koeffizienten ⁹¹⁵) 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* ⁹¹⁵) 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.