

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_0452

LOG Titel: 80. Vergleichung der physikalischen mit den chemischen Bestimmungen

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

80. Vergleichung d. physikalischen m. d. chemischen Bestimmungen. 901

d) Wenn Dichtebestimmungen bei genügend hohen reduzierten Temperaturen⁹⁰⁷⁾ zulässig sind, haben diese den Vorteil, dass die Kompressibilitätskorrektion 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*⁹⁰⁵⁾ 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. berichtet 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 ersten reduzirbar 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. (8) 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*⁹⁰⁹⁾ und dem Ausdehnungskoeffizienten zwischen $0^\circ C$ und $20^\circ C$ nach *Chappuis*⁹²⁷⁾ mit einer Korrektion für $C(p)$ nach Gl. (37): $B_{20^\circ C}^{(p)} = -0,00552$, während die Kompressibilitätsbestimmungen von *Keesom*, [a] p. 23, ebenfalls für $C(p)$ korrigirt [vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 18] $B_{20^\circ C}^{(p)} = -0,00561$ geben.

b) Besonders erwähnt seien noch die von *Ramsay* und *Steele*⁹¹¹⁾

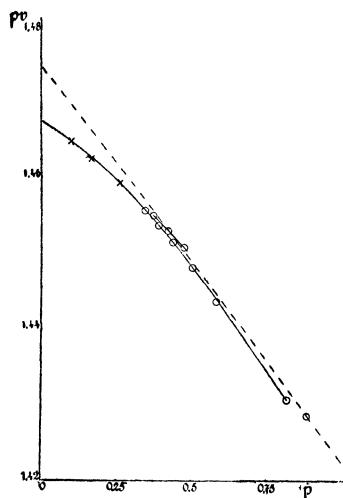


Fig. 74.

gemachten Versuche mit Dämpfen (Fig. 74 gibt z. B. $p v$ als Funktion von p für Toluol bei $129,6^\circ C$), 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. 78b 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. 39a, 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. 78a 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) zusammenhangen, 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 Spannungskoeffizienten*⁹¹⁵⁾ zwischen zwei Temperaturen: $\alpha_v = \frac{1}{p_1} \left(\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} \right)$, und des *mittleren Ausdehnungskoeffizienten*⁹¹⁵⁾ zwischen zwei Temperaturen: $\alpha_p = \frac{1}{v_1} \left(\frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} \right)$ 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 B mit der reduzierten Temperatur zum Ausdruck.

Dies zeigt sich bei dem zu einer gegebenen Dichte gehörenden absoluten Spannungskoeffizienten, 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.