

## 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\_0456

**LOG Titel:** B. Ausführungen zur Liquid-Gas-Konnodale und ihrer unmittelbaren Umgebung.

**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)

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.

*Übersättigung* <sup>936)</sup> nur aufgehoben durch die Anwesenheit von bestimmten *Kernen* <sup>937)</sup>.

Dass die Dampfspannung nur durch die Temperatur bedingt wird <sup>938)</sup>, ist bezweifelt von *Wüllner* und *Grottrian* <sup>939)</sup> sowie von *Battelli* <sup>940)</sup>, aber festgestellt durch die Versuche von *Young* <sup>941)</sup>, *Tammann* <sup>942)</sup> und *Julius* <sup>943)</sup> [vergl. *Kohnstamm* <sup>944)</sup>].

936) *C. T. R. Wilson* siehe Fussn. 937.

937) Staub im weitesten Sinne: *J. Aitken*, *Edinb. Trans. Roy. Soc.* 30 (1880), p. 337, vergl. *ibid.* 39 (1897), p. 15; *J. Kiessling*, *Gött. Nachrichten* 1884, p. 122. Vergl. *Mme. Curie*, *Paris C. R.* 145 (1907), p. 1145, 147 (1908), p. 379; sowie *J. Kiessling*, *Marburg Sitz.-Ber.* 1904, p. 87; 1905, p. 49; *E. Barkow*, *Diss. Marburg* 1906, *Ann. d. Phys.* (4) 23 (1907), p. 317; *E. Pringal*, *Ann. d. Phys.* (4) 26 (1908), p. 727; *F. Richarz*, *Marburg Sitz.-Ber.* 1908, p. 78; *G. Leithäuser* und *R. Pohl*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 10 (1908), p. 249, 420; *P. Lenard* und *C. Ramsauer*, *Heidelberg Sitz.-Ber.* 1911, 24.

Ionen: *R. von Helmholtz* und *F. Richarz*, *Ann. Phys. Chem.* 40 (1890), p. 161; *C. T. R. Wilson*, *London Phil. Trans. A* 189 (1897), p. 265, 192 (1899), p. 403, 193 (1900), p. 289, *Proc. Roy. Instit. Great Britain* 17 (1904), p. 458 [*regenähnliche* Kondensation von Wasser bei vierfacher (durch Expansion hervorgerufener) *Übersättigung* bei Anwesenheit negativer, bei sechsfacher *Übersättigung* bei Anwesenheit positiver Ionen [Anwendung dieses Unterschieds auf die Theorie der atmosphärischen Elektrizität *J. J. Thomson*, *Phil. Mag.* (5) 46 (1898), p. 533], *wolkenähnliche* Kondensation bei achtfacher *Übersättigung*; Kondensation von andren Dämpfen als Wasser, die leichter auf positive Ionen stattfindet: *F. G. Donnan*, *Phil. Mag.* (6) 3 (1902), p. 305, *K. Przibram*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 561, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 118 (1909), p. 334, *T. H. Laby*, *London Phil. Trans. A* 208 (1908), p. 445]. Anwendung auf die Zählung der Ionen siehe: *J. J. Thomson*, *Conduction of Electricity through Gases*, *Cambridge* 1903, p. 121.

Das Verhalten der verschiedenen Arten von *Kernen* (*Nuclei*), welches die zahlreichen Versuche von *C. Barus* zeigen, ist noch nicht ganz aufgeklärt [*Phys. Review* 22 (1906), p. 82; *Smithson. Contrib.* 34 (1905); *The Nucleation of the Uncontaminated Atmosphere*, *Washington* 1906; *Condensation of Vapor as induced by Nuclei and Ions*, *Washington* 1907; vergl. auch *Nature* 68 (1903), p. 548 und 69 (1903), p. 103, 74 (1906), p. 619].

938) Vergl. Fussn. 1014.

939) *A. Wüllner* und *O. Grottrian*. *Ann. Phys. Chem.* 11 (1880), p. 545.

940) *A. Battelli*. *Ann. chim. phys.* (6) 25 (1892), p. 38.

941) *S. Young*. *Phil. Mag.* (5) 38 (1894), p. 569; *Nature* 73 (1906), p. 599; *J. chim. phys.* 4 (1906), p. 425. Auch *Ramsay* und *Young*, *Phil. Mag.* (5) 37 (1894), p. 217.

942) *G. Tammann*. *Mém. Acad. Sc. St. Pétersb.* (7) 35 (1887) Nr. 9, p. 17, ebenso wie *Julius* <sup>943)</sup>, fand eine Vergrößerung des Dampfdruckes bei der Kondensation bei unreinen Stoffen (vergl. Fussn. 150 und Nr. 67e), welche nach Reinigung verschwand.

943) *V. A. Julius*. *Amsterdam Akad. Versl. Jan.* 1897.

944) *Ph. A. Kohnstamm*. *Diss. Amsterdam* 1901, p. 121 u. f.

c) Die Rechnungen um  $p_{\text{koex}}$  als  $f(T)$  aus der Zustandsgleichung mit Hilfe des *Maxwell'schen* Kriteriums Gl. (5) zu finden<sup>945)</sup> (vergl. e), führten nicht auf explizite Gleichungen. Es liegt auf der Hand, die Resultate in derselben Weise als experimentelle Tatsachen, also durch empirische Formeln, zusammenzufassen (vergl. g).

Wenn man<sup>227)</sup> aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  graphisch das Dampfspannungsgesetz ableitet, findet man dasselbe annähernd<sup>946)</sup> durch die in Gl. (12) niedergelegte *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel wiedergegeben, wobei  $f_w$  den Wert  $f_{\text{wh}} = 1,5$  hat (für Briggische Logarithmen)<sup>947)</sup>. Der experimentelle Mittelwert für normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen (vergl. Nr. 37c)<sup>948)</sup> ist  $f_{\text{wc}} = 2,9$  (vergl. f).

945) Solche Rechnungen sind für die *Clausius'sche* Zustandsgleichung Gl. (81) ausgeführt von *M. Planck*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 535, *R. Clausius*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, 692, *J. J. van Laar*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 433. Für  $\beta_C = 1$  und  $\beta_C = 0$  (Nr. 48e) können dieselben auf die *van der Waals'sche* Gl. (6) mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  angewendet werden. *H. Hilton*, Phil. Mag. (6) 1 (1901), p. 579, (6) 2 (1901), p. 108, *P. Ritter*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 111 (1902), p. 1046 und *J. P. Dalton*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 517 operirten mit der reduzierten *van der Waals'schen* Gl. (18). *F. G. Donnan*, Nature 52 (1895), p. 619, zeigte, wie man aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  durch Benutzung der Gleichung für die gerade Mittellinie, welches Verfahren also eine Annäherung einschliesst (vergl. Fussn. 955), eine explizite Gleichung erhalten kann.

Für niedrige reduzierte Temperatur folgt nach *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, vergl. *M. Planck* [a] p. 277, durch Anwendung des *Maxwell'schen* Kriteriums aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  die Gl. (140) mit  $a_{\text{RW}} = \log 27 p_k$  und  $b_{\text{RW}} = -27/8 T_k \cdot M_{\text{brigg}}$ . Achtet man aber darauf, dass bei tiefen Temperaturen  $R_w$  für den flüssigen bzw. glasig-amorphen Zustand wegen anwachsender Assoziation (vergl. Nr. 49) sich der Null nähert, sodass statt  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vA}} = 0$ , wie der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  entspricht, etwa  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vA}} = c_0 + c_1 T$  (vergl. Fussn. 953) zu setzen ist, so ergeben sich das logarithmische und das mit  $T$  proportionale Glied in Gl. (146).

946) Die Annäherung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  abgeleiteten Dampfspannungsgesetzes an Gl. (12) ist aber weniger gut als die Annäherung, die z. B. die Beobachtungen an  $\text{CO}_2$  an dieselbe ergeben, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 101.

947) Der Index  $h$  deutet auf die Hauptzustandsgleichung. Beim kritischen Punkt ergibt sich strenge  $f_{\text{wh}} = 1,74$  (vergl. Nr. 41a). *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 9 (1905), p. 413, findet bei etwa  $t = 0,5$  mit Zuhilfenahme des *Cailletet-Mathias'schen* Satzes (Nr. 85)  $f_w = f_{w_0} (1 - \frac{1}{2} t)$ . Vergl. auch *J. P. Dalton*, Fussn. 945. Für tiefe Temperaturen vergl. Fussn. 945.

948) *H. v. Juptner*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 738, 60 (1907), p. 101, 63 (1908), p. 355 [vergl. auch *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden

d) An Stelle von Gl. (5) kann zur Ableitung des Dampfspannungsgesetzes jede andere Fassung der thermodynamischen Gleichgewichtsgesetze herangezogen werden, z. B. die Gleichheit der thermodynamischen Potentiale <sup>949</sup>). Auf letztere führt die kinetische Theorie der Verdampfung <sup>950</sup>). *Van der Waals* <sup>951</sup>) zeigte, dass dieselbe eigentlich eine kinetische Theorie der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale  $\mathfrak{F}_{p,T}$  in Dampf und Flüssigkeit ist. Es wird nämlich die Zahl der aus jeder Phase in die andere eindringenden Moleküle auf Grund des *Maxwell-Boltzmann'schen* Geschwindigkeits- und Dichteverteilungsgesetzes berechnet. Die Gleichsetzung dieser Zahlen, aus welcher dann weiter die Dampfspannungsformel folgt, ergibt dieselbe Gleichung wie die Gleichsetzung der  $\mathfrak{F}_{p,T}$ .

e) Man hat die Kenntnis der Zustandsgleichung im metastabilen und labilen Gebiet umgangen, indem man <sup>952</sup>) die Zustandsgleichungen der Flüssigkeit und des Dampfes <sup>953</sup>) mit dem Satz

Comm. Nr. 104a (1908), p. 8 Fussn. 3] findet in  $f_w$  (bei nicht korrespondirendem  $T$ ) ein Minimum (vergl. Fussn. 947). Für Argon ergibt sich eine Abnahme von  $f_w$  bei abnehmendem  $T$ : *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911), für Helium: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911), 124a (1911), sogar eine Abnahme von  $f_{wk} = 1.95$  auf  $f_w = 0,9$  bei tiefer Temperatur. Dagegen ergeben die Beobachtungen von *Keesom* <sup>971</sup>) und die von *Brinkman* <sup>971</sup>) für  $\text{CO}_2$  sowie die von letzterem für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  eine Zunahme von  $f_w$  bei von  $T_k$  aus abnehmendem  $T$  (vergl. aber wieder  $f_w$  für  $\text{CO}_2$  nach den Beobachtungen von *Amagat* und von *Kuenen* und *Robson*, *Kuenen* [c] p. 101); ebenso, aber weniger ausgeprägt, die von *Ramsay* und *Young* <sup>965</sup>) für Äthyläther. Statt der von *v. Jüptner* gegebenen verwickelten Darstellung von  $f_w$  wäre eine Entwicklung nach  $T^{-1}$  nach dem Muster von Gl. (144) und (145) vorzuziehen.

949) *E. Riecke*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 379, wandte dies auf die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  an.

950) Von *H. Kamerlingh Onnes* [b] p. 1, [d] p. 115; später von *W. Voigt*, Gött. Nachr. 1896, p. 341 und 1897, p. 261, *C. Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 826.

951) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1895.

952) *J. W. Gibbs* [c] p. 213. *L. Graetz*, ZS. für Math. und Phys. 49 (1903), p. 289. *W. Voigt*, Thermodynamik, Leipzig 1904, Bd. 2, p. 60.

953) Für den Dampf:  $p v_{\text{vap}} = RT$ , für die Flüssigkeit  $v_{\text{liq}} = \text{konst.}$  und gegen  $v_{\text{vap}}$  zu vernachlässigen (welche Annahmen für genügend niedrige Werte von  $t$  gelten) und weiter  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{va}}$  (vergl. Nr. 88 und 54) = konst. Man kommt hiermit zu Gl. (143), in der dann aber die Koeffizienten für niedrige Werte von  $t$  ausgedrückt sind in  $\gamma_{\text{liq}}$ ,  $\gamma_{\text{va}}$ ,  $R$  und  $\lambda$  bei einer bestimmten Temperatur, wodurch die empirische Gl. (143) eine theoretische Bedeutung gewinnt (besonders betont von *Kraevitch*, Fussn. 954, vergl. auch *J. Bertrand*, Thermodynamique, Paris 1887, p. 92). Behufs Erweiterung dieser Gleichung könnte man für jene Grössen empirische Formeln, wie  $p v_{\text{vap}} = RT \{1 + B^{(p)} p + \dots\}$  (vergl. Nr. 78),  $v_{\text{liq}} = v_0 (1 + \alpha_1 t + \dots)$  (vergl. Nr. 86c),  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{va}} = c_0 + c_1 t \dots$  (vergl. Fussn.

der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale <sup>954</sup>) verbunden hat.

Setzt man an Stelle des thermodynamischen Gleichgewichtsgesetzes oder eines mit diesem äquivalenten kinetischen Prinzips einerseits <sup>955</sup>) oder an Stelle der Zustandsgleichung andererseits <sup>956</sup>) eine Beziehung zwischen thermischen <sup>955</sup>) oder zwischen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Grössen (vergl. Fussn. 56) <sup>956</sup>), so muss zuerst bewiesen werden, dass diese mit den thermodynamischen Prinzipien bzw. der Zustandsgleichung allgemein verträglich ist <sup>957</sup>) bzw. müssen die Grenzen der Gültigkeit der Ableitung angegeben werden.

f) Der in *c* gefundene Unterschied zwischen  $f_{wh}$  und  $f_{we}$  kann nach *van der Waals* <sup>958</sup>) erklärt werden durch die Variabilität von  $b_w$ , welche durch die Zustandsgleichung des Moleküls (Nr. 43) ausgedrückt wird. Dies wird bestätigt durch die von *van der Waals* für etwa  $t < 0,6$  mit der einigermaassen empirischen Annahme  $f_z = 1$  und verschiedenen Vernachlässigungen durchgeführte Rechnung, welche nahezu  $f_w = 2,9$  ergibt <sup>959</sup>). Man kommt dabei wegen  $f_z = 1$  zu der

---

945) anwenden. *Graetz* <sup>953</sup>) entnahm  $B^{(p)}$  der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  und setzte  $v_{liq} = \text{konst.}$ , aber nicht zu vernachlässigen gegen  $v_{vap}$ . Eine andre Erweiterung gibt *Gibbs* Fussn. 952. Für *Nernst* vergl. weiter *i*.

954) Statt dessen hat man auch die *Clapeyron-Clausius*'sche Gl. (107) oder mit dieser äquivalenten benutzt. So: *W. J. M. Rankine*, Phil. Mag. (4) 31 (1866), p. 199. *H. Hertz*, Ann. Phys. Chem. 17 (1882), p. 193. *G. Kirchhoff*, Vorles. über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, p. 95. *K. D. Kraevitch*, Phil. Mag. (5) 37 (1894), p. 38.

955) *Donnan* <sup>945</sup>) ersetzt das thermodynamische Gleichgewichtsprinzip durch den Satz der geraden Mittellinie (Nr. 85). Es ist dies für die Fälle, wo derselbe mit der Zustandsgleichung stimmt, wie im Falle der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ , erlaubt, doch ist die Bestimmung von  $v_{liq}$  mit Hülfe einer empirischen Dampfspannungsformel viel genauer als die umgekehrte Bestimmung von  $p$  aus  $v_{liq}$ , auf welche jenes Verfahren bei niedrigem  $t$  führt.

956) Man hat z. B. gesetzt (vergl. Nr. 87a)  $\lambda = \lambda_0 C - l t$  [dies gibt mit den  $v_{liq}$  und  $v_{vap}$  betreffenden Annahmen von Fussn. 953 die Gl. (143), mit  $l = 0$  Gl. (140)]. So *A. Dupré*, Ann. chim. phys. (4) 3 (1864), p. 76; *Théorie mécanique de la Chaleur*, Paris 1869, p. 97. *Van der Waals*, Diss. Leiden 1873, p. 122. *U. Dühring*, Ann. Phys. Chem. 52 (1894), p. 576, erweiterte die  $\lambda$  betreffende Annahme zu Gl. (162). Für *Nernst* vergl. *i*.

957) Wenn *Bakker*, ZS. physik. Chem. 18 (1895), p. 654, behufs Ableitung der Dampfspannungsformel neben der Zustandsgleichung und der *Clapeyron-Clausius*'schen Gleichung noch den Satz der geraden Mittellinie (Nr. 85) annimmt, so ist diese Notwendigkeit besonders dringend.

958) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903.

959) Da in der Nähe von  $T_k$  für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer

Vorstellung, dass die Moleküle im Flüssigkeitszustande ungefähr die Hälfte des Kernvolumens im Gaszustande ausfüllen. Es ist aber der Unterschied zwischen  $f_{wh}$  und  $f_{we}$  wohl nicht ausschliesslich auf die Variabilität von  $b_w$  zurückzuführen, da auch die Bildung von Konglomeraten in Betracht kommt (vergl. Nr. 48 und 49), wie auch aus den Betrachtungen von *van der Waals* über die Scheinassoziation hervorgeht <sup>960</sup>).

g) Von den empirischen Formeln <sup>961</sup> (vergl. für die Konstanten Nr. 84) erwähnen wir neben der von *August* <sup>962</sup>-*Rankine* <sup>963</sup>-*van der Waals* [vergl. Gl. (12) und Fussn. 945]:

$$\log p_{\text{koeX}} = a_{\text{RW}} + b_{\text{RW}} T^{-1}, \quad (140)$$

die von *Biot* <sup>964</sup>:  $\log p_{\text{koeX}} = a + b \beta^{(t-t_0)} + c \gamma^{(t-t_0)}$ , (141)

„ „ *Roche-Antoine* <sup>965</sup>:  $\log p_{\text{koeX}} = a + b (t + e)^{-1}$ , (142)

„ „ *Kirchhoff-Rankine-Dupré* <sup>966</sup>:  $\log p_{\text{koeX}} = a + b T^{-1} + c \log T$ , (143)

„ „ *Wrede-Rankine-Keesom* <sup>967</sup>:  $\log p_{\text{koeX}} = a_{\text{RK}} + b_{\text{RK}} T^{-1} + c_{\text{RK}} T^{-2}$ , (144)

Temperatur auch  $f_w = 2,9$  gefunden wird (*van der Waals* [e] April 1901, p. 703), ist es wahrscheinlich, dass die Hauptzustandsgleichung Gl. (6) mit Gl. (54) über das ganze Gebiet mit genügender Annäherung die Dampfspannungsformel für jene Stoffe liefert.

960) Vergl. Nr. 45b, und für Beziehungen zwischen  $f_{wk} \cdot M_{\text{brigg}}^{-1} = K_0$  zu anderen Grössen Fussn. 464.

961) Siehe weiter *Winkelmann's* Handbuch der Physik III (zweite Auflage) p. 949; *Chwolson*, Lehrbuch der Physik III, Braunschweig 1905, p. 733. *K. Tsuruta*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 272, fand  $p_{\text{koeX}} = a + bT + cT^2$  für  $\text{CO}_2$  zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $T_k$  geeignet. Vergl. noch *Ph. A. Guye*, ZS. physik. Chem. 56 (1906), p. 461 und *A. Keindorff*, Fussn. 588.

962) *E. F. August*, Ann. Phys. Chem. 13 (1828), p. 122; *Wrede* (Fussn. 967); *F. Strehlike*, Ann. Phys. Chem. 58 (1843), p. 334; *Holtzmann*, Ann. Phys. Chem. Ergbd. 2 (1848), p. 183.

963) *W. J. M. Rankine*. Edinb. New Phil. Journ. 1849, Misc. Scientif. Papers, London 1881, p. 1. Weiter Phil. Mag. 1854; Papers p. 410. *O. Pilling*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 162, findet für einige Stoffe über ein nicht sehr ausgedehntes Temperaturgebiet  $\log p_{\text{koeX}} = a + bT^{-3/2}$  geeignet.

964) *Biot*. Connaissance des Temps 1839, Additions p. 19; 1844, Add. p. 3.

965) *Roche*, siehe Mém. de l'Inst. 10 (1831), p. 227. *Ch. Antoine*. Paris C. R. 107 (1888), p. 681, 778, 836, Ann. chim. phys. (6) 22 (1891), p. 281.

966) *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 104 (1858), p. 612. *Rankine* Fussn. 954. *Dupré* Fussn. 956.

967) *F. v. Wrede*, Ann. Phys. Chem. 53 (1841), p. 225. *Rankine* Fussn. 963. *W. H. Keesom* [a].

und die von *Rankine-Bose*<sup>968</sup>):  $\log p_{\text{koex}} = a_{\text{RB}} + b_{\text{RB}} T^{-1} + c_{\text{RB}} T^{-2} + d_{\text{RB}} T^{-3}$ <sup>969</sup>). (145)

Gl. (140) und (143) sind an theoretische Ableitungen (Fussn. 227, 945, 953, 956) angeschlossen worden. Man kann das Auftreten des Gliedes mit  $\log T$  mit einer linearen Änderung von  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vA}}$ <sup>945</sup>)<sup>953</sup>) in Beziehung bringen. Wenn sich eine beschleunigte Änderung zeigt, so kommt noch das der Temperatur proportionale Glied von *Nernst* hinzu (siehe *i* und Fussn. 945).

Gl. (141) wurde von *Regnault*<sup>970</sup>) zur Darstellung seiner Messungen benutzt.

Gl. (144) und (145) schliessen sich als nächste Schritte in der Entwicklung nach  $T^{-1}$  bei Gl. (140) an (vergl. Nr. 84a, Fussn. 986)<sup>971</sup>).

*h*) Gl. (142) führt auf eine von  $T = 0$  verschiedene *Verdampfungsgrenze*<sup>972</sup>), (141) auf gar keine, weil (140), (143), (144) und (145) nur für  $T = 0$  eine Dampfspannung 0 geben. Wiewohl bei tiefen Temperaturen die Dampfspannung äusserst klein (bei  $t = 0,2$  für Hg etwa  $p = 10^{-9}$ ) wird, scheint doch eine von  $T = 0$  verschiedene schroffe Verdampfungsgrenze nicht zu bestehen (vergl. Fussn. 790). Vergl. für tiefe Temperaturen auch *i*.

*i*) Die Messungen der Dampfdrucke bis zu tiefen Temperaturen haben eine besondere Bedeutung bekommen, seitdem *Nernst*<sup>973</sup>)

968) *Rankine* Fussn. 963. *E. Bose*. Physik. ZS. 8 (1907), p. 944 (vergl. auch Fussn. 986). Es zeigt sich diese der *Nernst'schen* (vergl. *i*) mit gleicher Konstantenzahl bei höheren Temperaturen bis zur kritischen überlegen.

969) Statt von Gl. (140) ausgehend durch Weiterentwicklung des zweiten Gliedes in eine Potenzreihe, wie durch Gl. (144) und (145) geschieht, näheren Anschluss an die Beobachtungsergebnisse zu bekommen, kann man diesen auch durch eine entsprechende Weiterentwicklung des ersten Gliedes jener Gleichung erzielen. Tatsächlich fand *I. W. Cederberg*, ZS. physik. Chem. 77 (1911), p. 707, dass Hinzufügung von einem mit  $\log^2 p$  proportionalen Glied einen guten Anschluss bewirkt.

970) *Biot*, *Connaissance des Temps 1844*, Add. p. 3, *Regnault*, *Mém. de l'Inst.* 21 (1847), p. 592; 26 (1862), p. 647. Diese Gleichung wurde ebenfalls sehr ausführlich geprüft von *S. Young*, *Dublin Proc. Roy. Soc.* 12 (1910), p. 374.

971) Nach *Keesom* [a] p. 53 kann für  $\text{CO}_2$ , nach *Brinkman*, *Diss. Amsterdam* (1904), p. 40 ebenfalls für  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , in der Nähe von  $t = 1$  in Gl. (144) statt der dritten Konstante  $c_{\text{RK}}$ ,  $-b_{\text{RK}}$  geschrieben werden (vergl. Fussn. 982). Gl. (144) wurde auch benutzt von *C. A. Crommelin*, *Leiden Comm.* Nr. 115 (1910), für Argon.

972) *J. A. Groshans*, *Ann. Phys. Chem.* 104 (1858), p. 651. *E. Dühring*, *Neue Grundgesetze zur rationalen Physik und Chemie*, Leipzig 1878, p. 88.

973) *W. Nernst* [a], *Berlin Sitz.-Ber.* 52 (1906), p. 933, [b], vergl. auch [c] p. 699.

sein neues *Wärmethorem* aufgestellt hat, welches die Tatsache, dass bei nicht zu hohen Temperaturen die Änderung der freien Energie  $\mathfrak{F}_{VT}'' - \mathfrak{F}_{VT}'$  bei einer chemischen Reaktion oder einer Aggregatsänderung zwischen kondensierten (kristallinen oder glasig-amorphen) Stoffen von der Energieänderung  $\mathfrak{F}_{SV}'' - \mathfrak{F}_{SV}'$  relativ nicht viel verschieden ist, dahin interpretiert, dass bei  $T = 0$  für eine solche  $S'' - S' = 0$  ist<sup>974)</sup> 975). Aus diesem Wärmethorem ergibt sich das Gesetz, nach dem das chemische Gleichgewicht in homogenen gasförmigen Systemen kleiner Dichte oder in verdünnten Lösungen bestimmt ist durch die Reaktionswärme als Funktion der Temperatur und einer jedem<sup>976)</sup> der reagierenden Stoffe eigenen, aus der Dampfdruckkurve zu ermittelnden *chemischen Konstante*. *Nernst* leitet seine Dampfdruckformel<sup>977)</sup> 978)

$$\log p_{\text{koex}} = - \frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon_{\text{NE}}}{4,571} T + C_{\text{NE}}, \quad (146)$$

in der  $\lambda_0$  die bis  $T = 0$  extrapolierte Verdampfungswärme,  $\epsilon_{\text{NE}}$  eine aus der Verdampfungswärme oder den spezifischen Wärmen zu bestimmende,  $C_{\text{NE}}$  die chemische Konstante ist, ab aus Gl. (107) mit

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \epsilon_{\text{NE}} T^2) (1 - p_{\text{koex}}/p_k), \quad (147)$$

wo er für  $T = 0$  provisorisch (vergl. Nr. 74e)  $d\lambda/dT = \gamma_{pA} - \gamma_{\text{kond}} = 3,5$  (Nr. 56b) annimmt, und<sup>979)</sup>

$$p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{kond}}) = RT (1 - p_{\text{koex}}/p_k). \quad (148)$$

974) Nach *S. Arrhenius*, *Rev. gén. des sc.* 22 (1911), p. 261, wäre  $S'' - S'$  nicht exakt = 0, aber klein gegen den entsprechenden Unterschied bei nicht kondensierten Systemen.

975) Vergl. Nr. 74e die von *Planck* gegebene erweiterte Fassung, nach der  $S$  bei  $T = 0$  unabhängig vom Zustand des kondensierten Systems ist.

976) Die Stoffe, die zugleich im kondensierten Zustand als Bodenkörper anwesend sind, fallen hierbei aus, vergl. *Nernst*, *Fussn.* 973.

977) Vergl. auch die Ableitung in *Fussn.* 945; aus dieser geht hervor, dass die Konstante  $\epsilon_{\text{NE}}$  mit dem Anwachsen des Assoziationsgrades der Flüssigkeit nach tiefen Temperaturen hin zusammenhängt. Vergl. noch *M. Planck* [a] p. 275.

978) Vergl. *R. Naumann*, *Diss.* Berlin 1907, *E. Falck*, *Physik.* ZS. 9 (1908), p. 433 (festes und flüssiges  $\text{CO}_2$ ). Dass Gl. (140) über ein grosses Temperaturgebiet annähernd zutrifft, ist nach *Nernst* einer teilweisen Kompensation der Glieder mit  $T$  und  $\log T$  zuzuschreiben.

979) Es wird hier bei den in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen der Unterschied zwischen  $v_{\text{sol}}$  und  $v_{\text{liq}}$  gegen  $v_{\text{vap}}$  vernachlässigt.

Die Ermittlung von  $C_{NE}$  für verschiedene Stoffe ergab dann annähernd die Beziehungen  $C_{NE} = 1,1 f_{we}$  (vergl. c) und  $= 0,14 \lambda_M / T_{koex}^{p=1}$  (vergl. Nr. 87b).

#### 84. Korrespondenz der Dampfspannungsformeln. Siedepunktregeln.

a) Das Korrespondenzgesetz verlangt zwischen den individuellen Werten der Konstanten bei verschiedenen Stoffen in den Dampfspannungsformeln von Nr. 83g und i solche Beziehungen, dass Gl. (20) entsprechend die reduzierten Gleichungen für alle jenem Gesetze unterliegende Stoffe dieselben werden. Es wäre, der stufenweisen Entwicklung<sup>980</sup>) vom kritischen Punkt aus entsprechend, nach den Gl. (140), (144) und (145)<sup>981</sup>)

$$\text{nach van der Waals: } \log p_{koex} = f_{wk} (1 - t^{-1}), \quad (149)$$

$$\text{nach Keesom}^{982)}: \log p_{koex} = f_{Kk} (1 - t^{-1}) + g_{Kk} (1 - t^{-1})^2, \quad (150)$$

$$\text{nach Bose}^{983)}: \log p_{koex} = f_{Bk} (1 - t^{-1}) + g_{Bk} (1 - t^{-1})^2 + h_{Bk} (1 - t^{-1})^3. \quad (151)$$

Die Nernst'sche Formel (146), wenn bis zu  $T_k$  gültig vorausgesetzt<sup>984</sup>), gibt:

$$\log p_{koex} = k_{NE} \log t + \epsilon_{NE} (1 - t) + f_{NE} (1 - t^{-1}). \quad (152)$$

b) Die in vielen Fällen zutreffende Anwendbarkeit des Korrespondenzgesetzes ist (vergl. Nr. 37) besonders durch die ausgedehnten und genauen Messungen von Young<sup>985</sup>) bewiesen, welche Messungen eben-

980) Für die Ableitung aus der empirischen reduzierten Zustandsgleichung (mit eventueller Berücksichtigung der Deviationsfunktionen, Nr. 38, und der Störungsfunktion, Nr. 50) wäre diese zuerst nach  $v - 1$  und  $t^{-1} - 1$  zu entwickeln, und dann auf die so erhaltene Gleichung das Maxwell'sche Kriterium anzuwenden [vergl. J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Nr. 81 (1902), p. 5].

981) Für die Vergleichung von Gl. (143) mit dem Korrespondenzgesetz siehe Graetz, Winkelmann's Handbuch der Physik, 2te Aufl. III, p. 958, nach Rechnungen von Juliusburger, Ann. d. Phys. (4) 3 (1900), p. 618.

982) Fussn. 971 entsprechend für  $CO_2$  und  $CH_3 Cl$  in der Nähe von  $T_k$ :  $\log p_{koex} = f_{wk} (1 - t^{-1}) t^{-1}$  (vergl. Fussn. 987). Für die unmittelbare Nähe von  $T_k$  vergl. Nr. 50by.

983) Die Koeffizienten der Bose'schen Gleichung wurden nicht nach der Korrespondenz geprüft.

984) Vergl. Fussn. 968 und Nernst [a] p. 15.

985) S. Young [a], [b] (vergl. J. D. van der Waals Jr., Amst. Akad. Versl. Nov. 1896, p. 248) für verschiedene Stoffe, u. A. Halogenester und Benzol, S. Young und G. L. Thomas J. Chem. Soc. 63 (1893), p. 1191 sodann für verschiedene

falls die Abweichungen von demselben klargelegt haben <sup>986</sup>) (vergl. Nr. 34b). *Nernst* <sup>973</sup>) findet für die verschiedenen nicht assoziierten Stoffe  $k_{NE} = 1,75$  (seine in Nr. 56b und 74e erwähnte Annahme betreffs der spezifischen Wärme bei  $T = 0$  entspricht diesem Ergebnis, vergl. aber die jüngeren Ergebnisse bezüglich  $\gamma$  ebenda), weiter  $\epsilon_{NE} : f_{NE} = \text{konst.}$  <sup>987</sup>),  $f_{NE}$  dann aber, Nr. 34b entsprechend, einerseits mit dem Molekulargewicht, andererseits mit der Atomzahl variierend <sup>988</sup>).

Der in Nr. 65 erwähnten nach der kritischen Temperatur fortschrei-

Ester (siehe auch *Young* [c]). Dieselben nehmen Fluorbenzol zum Ausgangspunkt, entnehmen  $T_k$  und  $p_k$  der direkten Beobachtung und  $v_k$  einer Extrapolation nach der geraden Mittellinie (Nr. 85). Nach *Young* wäre  $p_{k\text{koex}}$  besser geeignet zur Charakterisierung von übereinstimmenden Zuständen als  $t_{k\text{koex}}$  (vergl. Nr. 86b). Es ergibt sich, nach  $p_{k\text{koex}}$  geordnet,  $v_{\text{liq}}$  in ausgezeichneter Übereinstimmung,  $t_{k\text{koex}}$  nicht so gut und ebenfalls  $v_{\text{vap}}$  nicht. *Young* und *Thomas* l. c. finden eine systematische Änderung von  $t_{k\text{koex}}$  für bestimmte  $p_{k\text{koex}}$  in homologen Reihen. So findet *Young* Rep. Brit. Ass. 1898, p. 831 bei den von ihm untersuchten normalen Stoffen  $t_{k\text{koex}}$  mit höherem Molekulargewicht grösser; für die drei normalen Paraffine: Pentan, Hexan und Heptan, und dazu  $\text{CCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$   $v_{\text{liq}}$  kleiner,  $v_{\text{vap}}$  grösser mit höherem Molekulargewicht. *Young* [d] wies dann noch eine vortreffliche Übereinstimmung des Benzols mit Isopentan nach.

986) *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 170, 463, benutzt, wie zuerst *van der Waals* [a] p. 158,  $f_w$  als Kriterium der Ähnlichkeit (vergl. Nr. 37c), besonders um assoziierte Stoffe zu unterscheiden. Bei letzteren wie Wasser, Äthylalkohol, trifft nach *Nernst* auch die Fussn. 978 erwähnte angenäherte Kompensation zu, aber ist  $f_{NE}$  sehr verschieden. *Starkweather*, Amer. J. of Sc. (4) 7 (1899), p. 139, wandte schon für Wasser die Formel  $\log p_{k\text{koex}} = a + bT^{-1} + cT^{-2} + dT^{-3}$  an (vergl. Nr. 83g). [Vergl. auch *Eckholm*, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik 4 (1908) Nr. 29, zitiert nach Fortschr. d. Phys. 64, 2, p. 568].

987) Nach *Nernst* [a] ist  $f_{NE} : \epsilon_{NE} = 2,36$ . Die aus Gl. (152) hervorgehende Beziehung  $K_g = k_{NE} + (f_{NE} - \epsilon_{NE}) M_{\text{Drigg}}^{-1}$  geht dann mit  $k_{NE} = 1,75$  über in  $K_g = 1,75 + 0,576 f_{NE} M_{\text{Drigg}}^{-1}$ , wodurch  $f_{NE}$  bzw.  $\epsilon_{NE}$  mit den *van der Waals*'schen Regeln für  $K_g$  <sup>991</sup>) verknüpft sind. Man findet dann weiter für Stoffe mit kleinem  $f_{NE}$  und demnach kleinem  $K_g$   $g_K > 0$  und  $f_w$  von  $T_k$  nach kleinerem  $T$  abnehmend, für solche mit grösserem  $K_g$   $g_K < 0$  und  $f_w$  von  $T_k$  nach kleinerem  $T$  anfangs zunehmend (vergl. Fussn. 982), später durch ein Maximum hindurchgehend. Es stimmt dieses im Allgemeinen mit den in Fussn. 948 erwähnten Messungsergebnissen, nicht aber mit den Angaben von *Jüptner*'s ebenda. Vergl. *E. C. Bingham*, J. Amer. Chem. Soc. 28 (1906), p. 717, für das Studium der individuellen  $f_{NE}$  nach den Atomen zuzuschreibenden Parametern. *Nernst* [a] gibt für  $\text{H}_2$   $f_{NE} = 1,65$ , für  $\text{CO}_2$  2,94. In den Verschiedenheiten der Werte von  $f_{NE}$  äussern sich die verschiedenen Werte von  $\lambda_0$ ,  $\epsilon_{NE}$  und  $C_{NE}$  (Nr. 88i) für verschiedene Stoffe.

988) Nach *Happel*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 204, wären die Stoffe in Bezug auf ihre Dampfdruckkurven in drei Gruppen (Nr. 34a), die der ein-, der zwei-, und der mehratomigen einzuteilen. Vergl. Fussn. 989.

tenden Deformation der Energieflächen werden nach  $T'_k$  zu ordnende Veränderungen der Koeffizienten  $f_{wk}$ , bzw.  $f_{Kk}$ ,  $g_{Kk}$ , oder  $f_{Bk}$ ,  $g_{Bk}$ ,  $h_{Bk}$ , entsprechen. Vergl. für  $f_{wk}$  z. B. die Werte dieser Grösse für He und A<sup>989</sup>) mit denen für N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und weiter für Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen<sup>990, 991</sup>) (vergl. für die Beziehung zu dem Gesetz der mechanischen Ähnlichkeit Nr. 34c und 37c und zu dem *Nernst'schen* Wärmetheorem Nr. 83i).

c) Nach dem Korrespondenzgesetz, bzw. mit Hilfe von Deviationsfunktionen (vergl. Nr. 38) wären auch die zahlreichen Siedepunktregelmässigkeiten<sup>992</sup>) zu behandeln und auf Regelmässigkeiten in den individuellen kritischen Parametern bzw. der Deviationsfunktionen zurückzuführen. Dies fällt ausserhalb des Rahmens dieses Artikels

989) Für He und A siehe Fussn. 948. Die Einteilung von Fussn. 988 (vergl. Nr. 36) wird bei grösser Verschiedenheit der kritischen Temperaturen durch den Einfluss der letzteren überwogen (vergl. Nr. 85b und Fussn. 399). Für  $g_{Kk}$  vergl. Fussn. 987.

990) Siehe *J. P. Kuenen* [c] p. 142.

991) Für die von *van der Waals* neuerdings gegebenen Beziehungen der mit  $f_{wk} = f_{wk}$  unmittelbar zusammenhängenden (vergl. Fussn. 960) Grösse  $K_0$  zu anderen sich auf den kritischen Punkt Liquid-Gas beziehenden Grössen vergl. Fussn. 464, für die von *van der Waals* eingeführte, eine Beziehung zwischen  $p_{k\text{coex}}$ ,  $v_{\text{liq}}$  und  $v_{\text{vap}}$  ergebende Funktion  $a_{vR}$  Nr. 45b.

992) *Van der Waals* [a] p. 149 zeigte, dass die *Dühring'sche* [siehe *Ann. Phys. Chem.* 11 (1880), p. 163, weiter *Ann. Phys. Chem.* 52 (1894), p. 556 und *E. Colot Paris C. R.* 114 (1892), p. 653] Beziehung zwischen Siedetemperaturen, die demselben Druck für verschiedene Stoffe angehören,  $T_{k\text{coex } p} = q T'_{k\text{coex } p} + r$  aus Gl. (20) folgt, wenn  $p_k = p'_k$ . Die *Ramsay- und Young'sche* [*Phil. Mag.* (5) 21 (1886), p. 33, 135, vergl. *Young* [b] p. 510, *Young und Thomas*, *J. Chem. Soc.* 63 (1893), p. 1258, *Young*, *Brit. Ass. Rep.* 1904, p. 494, *Ramsay und Travers*, *London Phil. Trans. A* 197 (1901), p. 68] Beziehung:  $T_{k\text{coex } p}^{-1} = q T'_{k\text{coex } p}^{-1} + r$  [mit  $r = 0$  für verwandte Stoffe, was schon *J. A. Groshans*, *Ann. Phys. Chem.* 78 (1849), p. 112, vergl. *Ann. Phys. Chem.* 60 (1897), p. 169, für alle Stoffe als gültig meinte] wurde von *Ayrton und Perry* [*Phil. Mag.* (5) 21 (1886), p. 255], *J. D. Everett* [*Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 335, vergl. auch *A. W. Porter*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 724] auf Gl. (140), von *S. A. Moss* [*Phys. Rev.* 16 (1903), p. 356, vergl. 25 (1907), p. 453, 26 (1908), p. 439] auf Gl. (144) mit einer festen Beziehung zwischen den Koeffizienten zurückgeführt [vergl. *G. Bakker*, *Diss. Amsterdam (Schiedam) 1888*, p. 17]. Vergl. weiter die im nächsten Absatz dieser Fussn. zitierte Arbeit von *Young*, und *G. Urbain* und *C. Scal*, *Paris C. R.* 152 (1911), p. 769.

Für das *Kopp'sche* Gesetz der Siedepunktregelmässigkeiten in homologen Reihen vergl. *Ostwald* [a], p. 325 u. f., *Young*, *Brit. Ass. Rep.* 1904, p. 488, *Phil. Mag.* (6) 9 (1905), p. 1, *H. Ramage*, *Nature* 69 (1904), p. 527.

85. **Cailletet und Mathias' Gesetz der geraden Mittellinie.**

a) Dieses Gesetz<sup>993</sup>) wurde gefunden durch die Darstellung der Grenzlinie im  $\rho, T$ -Diagramm [siehe Fig. 75<sup>994</sup>)]. Die Kurve ist einer Parabel ähnlich<sup>995</sup>) und hat, der linearen angenäherten Beziehung Gl. (11)

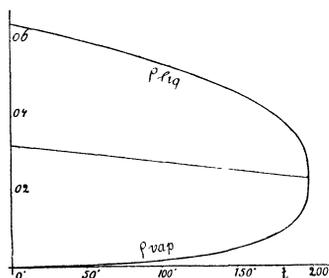


Fig. 75.

zwischen  $\frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}})$  und  $T$  entsprechend, eine nahezu *gerade Mittellinie*. Wir schicken die Behandlung dieser der Behandlung der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes an und für sich (Nr. 86) voraus<sup>996</sup>).

Besonders genau fand *Young*<sup>997</sup>) das Gesetz der geraden Mittellinie bei n. Pentan erfüllt. In reduzierter Form ist<sup>998</sup>) :

$$\mathfrak{M}_\rho = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\nu_{\text{liq}}} + \frac{1}{\nu_{\text{vap}}} \right) = 1 + 0,9280 (1 - t). \quad (153)$$

993) *L. Cailletet* und *E. Mathias*, J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549 und (2) 6 (1887), p. 414 für  $t$  etwa 0,99 bis etwa 0,8. Bestätigung durch *E. Mathias* [b] und [c], und durch *S. Young* [b], [d] p. 635, Fussn. 994 (n. Pentan, bis 0,05 Grad unter  $T_k$ ), J. Chem. Soc. 73 (1898), p. 675 (n. Heptan); *S. Young* und *G. L. Thomas*, Phil. Mag. (5) 34 (1892), p. 507, J. Chem. Soc. 63 (1893), p. 1191 (vergl. Fussn. 985); ibid. 67 (1895), p. 1071 (n. Hexan); eine Übersicht: *S. Young*, Rep. Brit. Ass. 1898, p. 834; *Amagat*, Paris C. R. 114 (1892), p. 1093, 1322; *Battelli*, siehe Fussn. 995; *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 117 (1914) (0<sub>2</sub>).

994) Für n. Pentan den Daten *Young's*, J. Chem. Soc. 71 (1897), p. 446, entlehnt.

995) *Mathias* [b] gibt für Flüssigkeit und Dampf zwei verschiedene Parabelzweige, die im kritischen Punkt zusammenkommen (wenn  $A = 0,78 B$ ) :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{liq}} &= A (t - 0,569 + 1,655 \sqrt{1-t}), \\ \rho_{\text{vap}} &= B (1 - t - 1,124 \sqrt{1-t} + 0,579^2), \end{aligned}$$

gültig für etwa  $1 > t > 0,8$ , und bemerkt, dass öfters  $A$  und  $B$  dem Werte von  $\rho_k$  proportional sind, wie das Korrespondenzgesetz erfordert (vergl. Nr. 86). Widerlegung einer Einwendung von *A. Battelli*, Mem. dell' Acad. di Torino (2) 45 (1895), p. 235, der die Formel für  $\rho_{\text{liq}}$  für  $t < 0,8$  anwendet: *Mathias*, Nuovo Cimento (4) 9 (1899), p. 327. Eine bessere Formel für die Grenzlinie siehe Nr. 86b. Für die Anwendung der geraden Mittellinie zur Bestimmung von  $\nu_{\text{liq}}$  bei niedrigem  $t$  vergl. Nr. 86c.

996) Experimentell lässt sich auch direkt die Summe der Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes ermitteln, vergl. *E. Mathias* und *H. Kamerlingh Onnes* Fussn. 993.

997) *S. Young*, Phil. Mag. (5) 50 (1900), p. 291.

998) Nach der Rechnung von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), für Pentan über das ganze Beobachtungsgebiet (zwischen  $t = 0,68$  und  $t = 0,996$ ) bis auf 0,2 % genau, vergl. Fussn. 1013.

Die Differenz in den reduzierten experimentellen Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe spricht sich, wie im Allgemeinen in der Grenzlinie (oder Liquid-Gas-Konnodale), so auch in der Mittellinie aus. Die Abweichungen von der linearen Beziehung werden bei den normalen Stoffen im Allgemeinen erst unter  $t = 0,8$  (etwas über dem gewöhnlichen Siedepunkt) beträchtlich <sup>999</sup>). Um den komplizierteren Fällen Rechnung zu tragen, sprechen *Mathias* [c] und *Young* <sup>1000</sup>) dann von einer *krummen Mittellinie* :

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) = a_d + b_d T + c_d T^2 \quad (1001). \quad (154)$$

Bei Stoffen mit mehr abweichenden experimentellen Zustandsgleichungen, wie z. B. den assoziierten <sup>1002</sup>), wäre diesem Polynom behufs genauer Darstellung z. B. noch  $d_d T^3$  zuzufügen.

b) Nach dem Korrespondenzgesetz (Nr. 26a) sind die Koeffizienten  $a_d$  und  $b_d$  in der Gleichung für das Mittel der reduzierten Dichten, Gl. (21), die, da für  $t = 1$  :  $\mathfrak{D}_p = 1$ , in :

$$\mathfrak{D}_p \text{ angenähert} = 1 - b_d (1 - t), \quad (155)$$

übergeht, für alle Stoffe dieselben <sup>1003</sup>) <sup>1004</sup>). *Mathias* (vergl. Nr. 37c)

999) Für die unmittelbare Nähe von  $T_k$  vergl. Fussn. 576.

1000) *S. Young* [b], weiter Fussn. 997 und *J. Chem. Soc.* 77 (1900), p. 1145. *Young* und *Fortey*. *J. Chem. Soc.* 75 (1899), p. 873, 77 (1900), p. 1126.

1001) Vergl. Nr. 86c. Bei der Berechnung ist  $\rho_{\text{vap}}$  mit Vernachlässigung von  $B$  und  $C$  der Zustandsgl. (56) bestimmt. Es wäre dies leicht mit Gl. (132) zu korrigieren.

1002) Z. B. die ersten Alkohole der Fettreihe, *Young*, Fussn. 997. Vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38.

1003) Da für viele normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen  $b_d$  angenähert = -1 (vergl. a), wird  $\mathfrak{D}_p$  angenähert =  $2 - t$ . Hieraus folgt für  $t < 0,7$  :  $\rho_k = \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2(2-t)}$ ; für  $t = 0,5$  wird  $\rho_k = \frac{1}{3} \rho_{\text{liq}}$ ; die Regel des *Drittels der Dichte* von *Mathias* [c] (vergl. Fussn. 1008, und für  $t = 0$  Nr. 39b).

D. *Berthelot*, *Paris C.R.* 128 (1899), p. 606, verbindet diese Gleichung mit Gl. (33) unter Rücksichtnahme auf Einh.  $b$  und Fussn. 23, setzt  $K_4 = 3,6$  und kommt so zu  $M = 11,4 \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\rho_{\text{liq}} t}{2-t}$ , welche Formel er gibt zur Bestimmung des *Molekulargewichts der Flüssigkeit*. Die Werte  $K_4 = 3,6$  und  $-b_d = 1$  (mit  $c_d = 0$ ) schliessen aber schon ein, dass der Stoff zwischen dem untersuchten Zustand und dem kritischen nicht assoziiert ist (vergl. Nr. 35) und keine tiefe kritische Temperatur hat (vergl. Nr. 41 und diese Nr. b).

1004) Eine andre Beziehung zwischen  $v_{\text{vap}}$  und  $v_{\text{liq}}$ , in welcher auch  $p_{\text{koex}}$  eingeht, vergl. *E. Haigh*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 201; für den Zusammenhang zwischen den geringen Abweichungen von jener Beziehung mit dem Wert von  $c_d$  (vergl. c) siehe die Bemerkung *Young's*, *Phil. Mag.* (6) 16 (1908), p. 222.

hat diese Formel zur Prüfung des Korrespondenzgesetzes herangezogen <sup>1005</sup>). Es ergeben sich auch bei normalen Stoffen mit mittleren kritischen Temperaturen bisweilen nicht geringe Abweichungen vom reduzierten *Richtungskoeffizienten der Mittellinie* —  $b_d = 0,93$  (vergl. a) <sup>1006</sup>). Beträchtlich fand *Mathias* <sup>1007</sup>) die Abweichungen bei Stoffen mit tiefem  $T_k$ . Es lassen sich diese im Allgemeinen in Bezug auf  $b_d$  nach abnehmendem  $T_k$  ordnen (vergl. Nr. 34c). Für  $H_2$  findet *Mathias* <sup>1008</sup>) —  $b_d = 0,23$ , für He *Kamerlingh Onnes* <sup>1009</sup>) 0,255. Es gewinnen durch diese Abweichungen weitere Beobachtungen bei tiefen Temperaturen die in Nr. 21c und d erwähnte erhöhte Bedeutung (vergl. weiter Nr. 34c).

c) *Young* <sup>997</sup>) hat für die von ihm untersuchten Stoffe <sup>333</sup>) einen innigen Zusammenhang der Krümmung und der Richtung der Mittellinie mit dem aus derselben durch Extrapolation bis auf die kritische Temperatur erhaltenen Wert  $v_{kd}$  (Nr. 50b) gefunden. Wird nämlich der invariante (vergl. Nr. 33a) kritische Virialquotient (vergl. Nr. 41)  $K_{4d}$  mit  $v_{kd}$  berechnet, so ergibt sich in  $\mathfrak{M}_p = a_d + b_d t + c_d t^2$  als jedesmal (mit nur vereinzelten Ausnahmen) zusammengehörend:

$$\begin{aligned} - b_d < 0,93, & \quad K_{4d} < 3,77, \quad c_d > 0 \\ - b_d = 0,93, & \quad K_{4d} = 3,77, \quad c_d = 0 \quad (\text{n. Pentan}) \\ - b_d > 0,93, & \quad K_{4d} > 3,77, \quad c_d < 0. \end{aligned}$$

Den Ergebnissen für  $O_2$  von *Mathias* und *Kamerlingh Onnes* <sup>993</sup>) entsprechend scheinen für tiefe Temperaturen die zu  $c_d = 0$  gehörenden

1005) *E. Mathias* [c], [e], [f], *S. Young* [b]. *G. Ter Gazarian* <sup>276</sup>) vergleicht die Ordinate der geraden Mittellinie für verschiedene Stoffe bei gleichen Werten von  $T - T_k$  (vergl. Fussn. 1035 und 1051).

1006) Systematische Änderung von —  $b_d$  in homologen Reihen, z. B. für zehn der niedrigeren Fettsäureester der Paraffinreihe von 0,997 bis 1,090: *Young* und *Thomas*, *J. Chem. Soc.* 63 (1893), p. 1255.

1007) *E. Mathias*, *Paris C. R.* 139 (1904), p. 359, [f], verteilt die Stoffe in (dem Korrespondenzgesetz entsprechende) Gruppen mit konstantem  $b_d$  und in (nicht aus chemisch nahe verwandten Stoffen bestehende) Serien mit  $b_d T_k^{-1/2} = \text{konstant}$  (zu einer solchen Serie gehören z. B. Isopentan, Wasserstoff, n. Pentan, n. Hexan). Siehe weiter Nr. 34b.

1008) *E. Mathias*. *Rapp. 1<sup>ier</sup> Congr. intern. du froid, Paris 1908, II*, p. 145. Für He schätzte er sogar —  $b_d$  auf 0,1. Die Regel des Drittels der Dichte <sup>1008</sup>) geht dann beim Annähern an —  $b_d = 0$  über in eine *der halben Dichte*.

1009) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911). Das beim He auftretende Maximum in der Flüssigkeitsdichte (Nr. 21b) führt eine entsprechende Krümmung der Mittellinie herbei.

Grössen —  $b_d$  und  $K_{4d}$  sich nach kleineren Werten zu verschieben.

d) Gelingt es für eine Zustandsgleichung zu zeigen, dass dieselbe angenähert eine gerade Mittellinie aufweist, so gibt die Vergleichung der letzteren mit der beobachteten ein recht bequemes Mittel zur Beurteilung der Zustandsgleichung. Analytisch braucht diese gerade Mittellinie nicht aus der Zustandsgleichung hergeleitet werden zu können, da ja das Gesetz der geraden Mittellinie ein empirisches ist <sup>1010</sup>).

### 86. Grenzlinie, Dichte des gesättigten Dampfes, Dichte, isobare Ausdehnung und isothermische Kompressibilität der Flüssigkeit.

a) Bei der Behandlung des Gesetzes der geraden Mittellinie (Nr. 85) haben wir die Dichte des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit als bekannt angenommen. Wir gehen jetzt auf diese Grössen an und für sich näher ein.

Die Bestimmung der Dichte des gesättigten Dampfes bietet viele experimentelle Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich daher <sup>1011</sup>) die in-

1010) So fand *Kamerlingh Onnes* (vergl. Nr. 22b, 64a) graphisch, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  angenähert eine gerade Mittellinie hat [der reduzierte Richtungskoeffizient ergab sich aber (vergl. b) zwischen  $t=1$  und  $t=0,8$  im Mittel zu 0,40, zwischen  $t=1$  und  $t=0,5$  im Mittel zu 0,47]. Auch *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 517, und *J. J. van Laar*, *Amsterdam Akad. Versl.* Okt., Nov. 1911 (wo auch eine Entwicklung der Ordinate der reduzierten Mittellinie,  $\mathfrak{D}_p$ , nach Potenzen von  $1-t$  auf Grund der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  gegeben wird, vergl. Fussn. 1013) fanden rechnerisch keine grosse Abweichung von der Geradlinigkeit. Es dürfte der *Clausius'schen* Gl. (81) auf Grund der guten Übereinstimmung mit  $\text{CO}_2$  auch ein geradliniger Diameter zukommen. Dagegen findet *Bakker* <sup>967</sup>) für die in Gl. (82) angegebene Form von  $a_w$  Abweichung (vergl. Nr. 86f). *A. Batschinsky*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 741, findet das Gesetz der geraden Mittellinie aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  in Verbindung mit dem *Maxwell'schen* Kriterium Gl. (5) und der Dampfspannungsformel Gl. (143) (vergl. hierzu Fussn. 957). Für die Anwendungen des Satzes der geraden Mittellinie zur Ableitung einer Dampfspannungsformel siehe Nr. 83e.

1011) Man kann dies die *isothermische Methode* nennen. *Ramsay* und *Young*, *London Phil. Trans.* 177 (1886), p. 152, *Young* [d] p. 619, [e], und *Battelli*, *Ann. chim. phys.* (6) 25 (1892), p. 72, ersetzen die im Text angeführte Benutzung von  $B(p)$  und  $C(p)$  durch graphische Extrapolation. Eine annähernde Darstellung gibt z. B. die *Rankine-Bose'sche* Dampfspannungsformel (145), eingeführt in Gl. (56):

$$\log v_{\text{vap}} = \log A - a_{\text{RB}} - b_{\text{RB}} T^{-1} - c_{\text{RB}} T^{-2} - d_{\text{RB}} T^{-3} + M_{\text{Brigg}} \left\{ B_{\text{vap}}^{-1} + \left( C - \frac{B^2}{2} \right) v_{\text{vap}}^{-2} \right\},$$

wenn die  $a_{\text{RB}}, b_{\text{RB}}, c_{\text{RB}}, d_{\text{RB}}$  als mit der mittleren empirischen Zustandsgl. (31) in Übereinstimmung aufgefasst werden. *Young*, *J. de phys.* (4) 8 (1909), p. 5, findet, dass in der Nähe von 1 Atm  $\log v_{\text{vap}} + a_{\text{Y}} \log p_{\text{koex}} + A_{\text{Y}} = 0$ , wo

direkte Bestimmung aus nahezu gesättigten Zuständen bei bekanntem  $p_{\text{koex}}$  mittels der Zustandsgleichung mit Berücksichtigung von  $B^{(p)}$  und  $C^{(p)}$  in Gl. (128) (bis zu etwa  $t = 0,9$ ), sei es dass diese durch zwei Messungen bestimmt (vergl. Nr. 78a) oder der empirischen Zustandsgleichung, eventuell der mittleren, entnommen werden. (Über die Kondensationserscheinungen vergl. Nr. 83b.)

*Van der Waals*<sup>1012</sup>) leitet in Anlehnung an seine Rechnungen über die Scheinassoziation (Nr. 49c) aus den Messungen *Young's*<sup>1014</sup>) über die Dichte des gesättigten Dampfes die Zahl der Konglomerate in demselben ab und findet z. B. für Äthyläther bei Zusammentreten von jedesmal 9 Molekülen zu einem Konglomerat die Zahl der zusammengetretenen Moleküle (Nr. 48f) bei  $t = 0,58$  zu  $x = 0,023$ , bei  $t = 1$  zu  $x = 0,16$ .

b) Die reduzierte Grenzlinie wird für n. Pentan (vergl. Nr. 85a) bis zu  $t = 0,7$  hinunter (wenigstens was  $v_{\text{liq}}$  betrifft befriedigend) dargestellt<sup>1013</sup>) durch<sup>1014</sup>):

$\alpha_V$  und  $A_V$  Konstanten sind, eine gute Darstellung gibt. *Nernst*<sup>973</sup>) findet von niedrigen Temperaturen an bis  $t = 0,85$  Gl. (148) geeignet. *G. Zeuner*, Technische Thermodynamik, Bd. 2, 3te Aufl. Leipzig 1890, p. 36, fand für Wasserdampf bis zu 14 Atm die Beziehung zwischen  $v_{\text{vap}}$  und  $p_{\text{koex}}$  genügend genau durch eine polytropische Kurve (Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 5) darstellbar.

1012) *J. D. van der Waals* [e] April 1914.

1013) *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 79 (1902), p. 14, einer Form folgend, welche *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 28 (1896), p. 13 und Nr. 55 (1900), p. 4, zuerst versuchte. Diese Formel gibt  $p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}}$  bis auf 1,5 %,  $p_{\text{liq}}$  bis auf 0,5 % genau; der Dampfzweig zeigt bedeutende Abweichungen, bis  $t = 0,95$  hinunter aber  $< 2$  %. Eine Zustandsgleichung, die in erster Annäherung diese Formel liefert, gibt *J. E. Verschaffelt*, Arch. Néerl. (2) 9 (1904), p. 125. Vergl. auch Nr. 87a wegen der aus Gl. (156) folgenden Entwicklung für die Verdampfungswärme. Aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  abgeleitete Werte für  $v_{\text{liq}}$  und  $v_{\text{vap}}$  finden sich bei *J. P. Dalton*, Fussn. 1010. Vergl. auch *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 355, 73 (1910), p. 173, 343, wo in der Entwicklung nach Potenzen von  $(1 - t)^{1/2}$  das nächstfolgende Glied berücksichtigt wird. Weiter *D. A. Goldhammer*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 577. Gl. (156) wurde für Argon mit etwas veränderten Werten der Konstanten geprüft von *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118a (1910).

*J. J. van Laar*<sup>1010</sup>) entwickelt auf Grund der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$   $v_{\text{liq}}^{-1}$  und  $v_{\text{vap}}^{-1}$  nach Potenzen von  $(1 - t)^{1/2}$  und setzt diese Entwicklung bis zu  $(1 - t)^{1/2}$  fort. In Amst. Akad. Versl. Nov. 1911 gibt er auch die ersten Glieder dieser Entwicklung bei Annahme von Assoziation (vergl. Fussn. 568).

1014) Für die Frage, ob  $v_{\text{liq}}$  und  $v_{\text{vap}}$  durch  $T$  allein bedingt sind, vergl. Nr. 83b, siehe Nr. 24.

$$v_{\text{liq}}^{-1} = \mathfrak{D}_\rho + 1,8893 (1-t)^{0,3327}, \quad v_{\text{vap}}^{-1} = \mathfrak{D}_\rho - 1,8893 (1-t)^{0,3327}. \quad (156)$$

Für andre normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen gilt bis auf die kleinen Abweichungen vom Korrespondenzgesetz dasselbe.

Die Abweichungen von der Korrespondenz kommen, wie *Young* [a] hervorgehoben hat, weniger zum Ausdruck, wenn man die  $\rho_{\text{vap}}$  und  $\rho_{\text{liq}}$  bei korrespondirenden Drucken vergleicht, als wenn man dies bei korrespondirenden Temperaturen tut (vergl. Fussn. 985); dem entspricht, dass *Kirstine Meyer* (vergl. Nr. 38a), um den reduzierten Druck zu berechnen,  $p_k$  ungeändert gelassen hat, dagegen  $t$  korrigirt hat zu  $t_{\text{MEY}}^{1015}$ . Es sind weiter die Abweichungen im  $\rho_{\text{vap}}$ -Zweig grösser als im  $\rho_{\text{liq}}$ -Zweig <sup>1016</sup>).

Zur Ableitung einer Gleichung für die Grenzkurve kombiniert *van der Waals* <sup>1021</sup>) das *Cailletet-Mathias*'sche Gesetz der geraden Mittellinie Gl. (155) mit der im ersten Teil von Gl. (65b) gegebenen Definition von  $a_{\text{vR}}$  und mit Gl. (149) (vergl. Fussn. 991 und 960) und findet so :

$$v^{-2} - 2 \{ 1 - b_d (1-t) \} v^{-1} + \frac{1}{a_{\text{vR}}} (K_6 t^{-1} - 1) p_{\text{koex}} = 0, \quad (157)$$

aus welcher  $v_{\text{liq}}$  und  $v_{\text{vap}}$  bei gegebenem  $t$  und dadurch bestimmtem  $p_{\text{koex}}$  als die zwei Wurzeln dieser Gleichung in  $v$  folgen.

Weiter findet derselbe annäherend in der Nähe von  $t = 1$

$$(v_{\text{liq}}^{-1} - v_{\text{vap}}^{-1})^2 = 4 \{ \sqrt{1-t} + K_6 (1-t) \}. \quad (158)$$

Damit werden auch die Abweichungen von der Korrespondenz von  $v_{\text{liq}}$  und  $v_{\text{vap}}$  mit Unterschieden in  $b_d$  (Nr. 85b) und  $K_6$  oder  $f_{\text{wk}}$  (Nr. 84) in Beziehung gebracht.

c) Die Änderung der Flüssigkeitsdichte  $\rho_{\text{liq}}$  mit der Temperatur <sup>1017</sup>) folgt aus der Gleichung für die Mittellinie (Nr. 85) bei niedrigem  $t$  mit einer leicht zu berechnenden Korrektur für  $\rho_{\text{vap}}$ . Der Formel  $D_\rho = a_d + b_d t + c_d t^2 + d_d t^3$  von Nr. 85a entspricht daher sehr nahe bei nicht zu grossem  $t$ :  $\frac{v_{\text{liq}}}{v_0} = \frac{1}{1 - k_1 t + k_2 t^2 + k_3 t^3}$ . Mit  $k_3 = 0$  wird sie zur *Grimaldi*'schen <sup>1018</sup>), und wenn auch noch  $k_2 = 0$  gesetzt

1015) Nach der in Nr. 88 entwickelten Anschauung wären beide als mit Abweichungen belastet zu betrachten.

1016) Nach *S. Young* ist daher  $v_{\text{vap}}$  besonders geeignet, ebenso wie  $K_4$ , vergl. Nr. 41, die verschiedenen Gruppen zu charakterisiren (vergl. Fussn. 333).

1017) Siehe die Tabellen von *Landolt-Börnstein-Meyerhoffer*.

1018) *G. P. Grimaldi*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 550; 2 (1888), p. 374; J. de phys. (2) 7 (1888), p. 72.

wird, zu der *Mendelejeff'schen* <sup>1019)</sup> Ausdehnungsformel: 
$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 - k_{ME} t},$$
 in welcher  $k_{ME}$  der *Ausdehnungsmodulus* genannt wird. Bei der Genauigkeit <sup>1020)</sup>, mit welcher die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit Rücksicht auf thermometrische Fragen, auf die chemisch wichtigen Volumbeziehungen und auf die Prüfung der Mittellinie studirt ist, reicht diese Formel ohne  $k_2$  und  $k_3$  aber nur in besonderen Fällen aus. Die Koeffizienten des *Ausdehnungspolynoms* (für Ausdehnungskoeffizient siehe Nr. 81), welches bei kleinerem  $t$  Anwendung findet und bisweilen zu <sup>1021)</sup>

$$v = v_0 (1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 + \alpha_4 t^4) \quad (159)$$

ausgedehnt wird um die genaue Darstellung zu erzielen (das Polynom für die *Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck* wäre bei entsprechender Genauigkeit zu unterscheiden von dem *bei konstantem Druck*), genügen nur ausnahmsweise der Beziehung <sup>1022)</sup>:  $\alpha_2 = \alpha_1^2$ ,  $\alpha_3 = \alpha_1^3$ ,  $\alpha_4 = \alpha_1^4$ , welche für die ersten Glieder gefunden wird, wenn man die *Mendelejeff'sche* Form in einer Reihe nach ganzen positiven Potenzen von  $t$  entwickelt. So ist auch die Formel  $v = v_0 e^{\alpha t}$ , mit welcher *Bosscha* <sup>1023)</sup> die *Regnault'schen* Beobachtungen der Ausdehnung des

1019) D. Mendelejeff, Ann. chim. phys. (6) 2 (1884), p. 271, J. Chem. Soc. 45 (1884), p. 126. Derselbe weist darauf hin, dass Groshans 1853, Waterston, Potter 1863, u. A. (vergl. Fortschr. der Phys.) schon ähnliche Formeln vorschlugen. Aus derselben ist abgeleitet die *Dichtigkeitsregel* von Thorpe und Rücker, vergl. Fussn. 1026. Die *Mendelejeff'sche* (aus der geraden Mittellinie mit Vernachlässigung von  $\rho_{vap}$  folgende) Formel gibt mit der *van der Waals'schen* Beziehung  $u = \frac{a_w}{v}$  (vergl. Nr. 22b) und  $a_w = \text{konst.}$  eine lineare Temperaturbeziehung für  $\lambda$  (vergl. Fussn. 1044).

Avenarius, Bull. de St. Petersb. 24 (1878), p. 525 setzt:  $v = a + b \log (T_k - T)$ , Rankine, Ed. New Phil. Journ. Oct. 1849, Papers p. 13:  $\log v = a T - b + c T^{-1}$ .

1020) Die Genauigkeit, welche insbesondere bei den metrologischen Untersuchungen erreicht ist, hat vorläufig noch wenig Wert für das Studium der Zustandsgleichung, weil dieselbe nur an sehr vereinzelt, meist nicht korrespondirende Stellen für die betreffenden Stoffe fällt.

1021) Die Beobachtungen von Kopp und Pierre sind nach dieser Gleichung mit  $\alpha_4 = 0$  dargestellt, die neueren Beobachtungen über Wasser (Scheel, Chappuis, Landesen) und über einige Flüssigkeiten bei höherem Druck (Hirn) durch das Polynom mit  $\alpha_4$ . Wiebe berechnete sogar für einige Flüssigkeiten  $\alpha_4$ . Für die Literatur vergl. Fussn. 1017.

1022) Allerdings bedingt das Abbrechen der Potenzentwicklung, der Genauigkeitsgrenze der experimentellen Ergebnisse entsprechend, einen gewissen Spielraum besonders in den Koeffizienten der höheren Potenzen.

1023) J. Bosscha. Ann. Phys. Chem. Ergbd. 5 (1871), p. 276.

Quecksilbers <sup>1024</sup>) auffallend genau wiedergab [dieselbe erfordert, wenn die Reihe unbegrenzt fortgesetzt wird <sup>1022</sup>),  $\alpha_2 = \frac{1}{2} \alpha_1^2$ ,  $\alpha_3 = \frac{1}{6} \alpha_1^3$ ,  $\alpha_4 = \frac{1}{24} \alpha_1^4$ ], eine Ausnahmeformel.

d) Was bezüglich der Korrespondenz der Mittellinie bemerkt wurde, lässt sich sogleich auf die reduzierten Ausdehnungsformeln:

$$v = v_0 + v_1 t + v_2 t^2 + v_3 t^3 + \dots \quad (160)$$

übertragen <sup>1025</sup>). Die Umrechnung der Formeln (159) für verschiedene Stoffe mit Hilfe dieser Gleichung <sup>1026</sup>) auf einander bildete eine der ersten Bestätigungen des Korrespondenzgesetzes.

e) Eine theoretische Ableitung des Ausdehnungsgesetzes ist bis jetzt nicht gelungen <sup>1027</sup>). Am nächsten kommt derselben ein skizzen-

1024) Die neueren Bestimmungen (*Chappuis, Thiesen, Scheel* und *Sell*, siehe Fussn. 1017) stimmen nicht mit dieser Beziehung (vergl. aber Fussn. 1022).

1025) Die Abweichungen von der Korrespondenz, welche sich in Nr. 85b und c durch verschiedene Werte von  $t_d$  und  $t_d$  kund gaben, können auch darin Ausdruck finden, dass nach *K. Schaposchnikow*, ZS. physik. Chemie 51 (1905), p. 542,  $\frac{\rho t + a_{SCH}}{\rho_k + a_{SCH}} = \phi \left( \frac{T + c_{SCH}}{T_k + c_{SCH}} \right)$ , wo  $\phi$  eine für alle Stoffe gleiche Funktion ist, wodurch also das Korrespondenzgesetz in der in Nr. 88 behandelten *Kirstine Meyer'schen* Weise korrigirt ist, indem man den Temperaturen und Dichten einen für jeden Stoff individuellen Betrag beifügt [vergl. *C. Forch*, Physik. ZS. 6 (1905), p. 633]. Ebenso verfahren *Mallet* und *Friderich*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 14 (1902), p. 50, bei ihrer Abänderung der Formel von *Avenarius* <sup>1016</sup>), welche auch darauf hinaus kommt, dass man der kritischen Temperatur bei verschiedenen Stoffen einen verschiedenen Betrag zufügt.

1026) *Van der Waals* [a] p. 161. Durch Kombination der *van der Waals'schen* Beziehung:  $\frac{1}{v_t} \frac{dv_t}{dt}$ .  $T_k = f(t)$  mit der *Mendelejeff'schen* Formel folgt die Dichtigkeitsregel von *Thorpe* und *Rücker*, J. Chem. Soc. 45 (1884), p. 135:  $\frac{\rho t}{\rho_0} = \frac{a T_k - T}{a T_k - 273}$ , welche von *Guye* und *Jordan*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 15 (1896), p. 306, mit der Annahme  $k_{koex\ p=1} = 0,645$  umgesetzt wurde in:  $\frac{\rho t}{\rho_0} = \frac{b T_{koex\ p=1} - T}{b T_{koex\ p=1} - T_0}$

wo im Allgemeinen  $b = 3,09$ , genauer  $b$  abhängig von der chemischen Konstitution. *Mathias*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 407, leitete die *Thorpe* und *Rücker'sche* Regel, die zur Berechnung von  $T_k$  aus  $\rho t$  Anwendung finden kann (vergl. dazu auch *D. A. Goldhammer*, Fussn. 1013), aus dem Gesetz der geraden Mittellinie ab und brachte den Koeffizienten  $a$  mit  $t_d$  in Verbindung. *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 129, findet den Ausdehnungsmodul, dem Korrespondenzgesetz entsprechend,  $T_k$  umgekehrt proportional.

1027) Die theoretischen Betrachtungen von *Heilborn*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 367, stehen nicht in genügendem Zusammenhang mit denen für andre Gebiete des fluiden Zustandes, um hier berücksichtigt zu werden. Auch schliessen dieselben empirische Annahmen ein. Die Betrachtungen von *de Heen*, La Chaleur, Lüttich

mässiger Versuch von *van der Waals*<sup>1028)</sup> bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls, der wohl eine genauere Ausführung zuliesse. *Van der Waals* setzt dabei der Einfachheit halber einigemassen empirisch  $f_z = 1$  und  $b_{wA} = 2 b_{wlim}$  (siehe Nr. 43). Die Grösse  $(b_{wliq} - b_{wlim}) (b_{wA} - b_{wlim})^{-1} = z$  wird dann zur bestimmten Grösse; *van der Waals* findet für niedrige Temperaturen annäherend:  $\frac{T}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{2z}{1-z}$  und so für Äthyläther bei  $t = 0,615$   $z = 0,143$  und  $\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = 0,00146$  statt experimentell 0,00151.

f) Dass auf Grund der in *e* genannten Voraussetzungen richtige Werte für die *isothermische Kompressibilität*<sup>1029)</sup>  $\beta_T = - \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  durch Rechnungen der in *e* beschriebenen Art gefunden werden können, ist von *van der Waals*<sup>1028)</sup> wahrscheinlich gemacht. In derselben Arbeit zeigt *van der Waals*, dass seine Modifikation für  $a_w$ : Gl. (82), zusammen mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls nicht verträglich ist mit der gefundenen Ausdehnung und demgemäss  $a_w = \text{konst.}$  zu setzen wäre<sup>1030)</sup>. Andererseits findet *van der Waals*<sup>1031)</sup>  $\frac{dv_{liq}}{\beta_{Tliq}} = - \frac{dv_{vap}}{\beta_{Tvap}}$ , und weil sich diese Beziehung aus  $\frac{f(T)}{v^2}$  als Kohäsionsdruck ergibt, dürfte im Flüssigkeitszustand die Einführung der Zustandsgleichung des Moleküls in die weiter unveränderte Hauptzustandsgleichung den Tatsachen am besten entsprechen. Aus diesem Gesichtspunkt lässt sich auch die von *Tumlirz*<sup>1032)</sup> gefundene überra-

1894, p. 164, sind mit den von uns angestellten nicht in Zusammenhang zu bringen. *Luther*, ZS. physik. Chemie 12 (1893), p. 524, sucht die *Mendelejeff'sche* Formel mit der Gl. (51) in Beziehung zu bringen. *Konowalow*, J. der Russ. phys. chem. Ges. (8) 18 (1887), p. 395 (zitirt nach dem Ref. Beibl.), benutzt zur Ableitung dieser Formel die *de Heen'sche* Hypothese, dass die (innere und äussere) Ausdehnungsarbeit unabhängig von der Temperatur sei.

Dies alles sind scheinbare theoretische Ableitungen, in denen empirische Beziehungen in ein theoretisches Kleid eingeführt werden.

1028) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903.

1029) Gesetze für dieselbe bei *E. H. Amagat*, Rapp. Congr. Intern. Paris 1900, 1, p. 551.

1030) Die *Clausius'sche* Annahme  $\theta_C$  betreffend [Gl. (81)] würde wohl noch grössere Abweichungen ergeben.

1031) *J. D. van der Waals*, Arch. Néerl. (2) 5 (1902), p. 407.

1032) *O. Tumlirz*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 109 (1900), p. 837, 110 (1901), p. 437.

schende Bestätigung für den Flüssigkeitszustand von  $(p + K_T)$   $(v - b_{wlim}) = RT$ , bei welcher in der Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*  $\frac{a_w}{v^2}$  durch  $K_T = f(T)$  ersetzt ist und  $b_{wlim}$  das den darzustellenden Kompressibilitätsbeobachtungen entlehnte Limitvolumen (Nr. 39b, mit  $T$  nur sehr wenig veränderlich) wäre, erklären, und folgt unmittelbar, dass diese Beziehung nur in einem beschränkten Gebiet (vergl. die Beobachtungen von *Amagat* Nr. 36, vergl. auch Nr. 45a) gültig ist.

g) Die ausführlichen und genau erforschten Volumbeziehungen, insbesondere dass *Kopp'sche* Gesetz<sup>1033</sup>) (vergl. Nr. 30g), welche auf korrespondierende Zustände<sup>1034</sup>), wo möglich mit Berücksichtigung von Deviationsfunktionen (Nr. 38) umzurechnen wären<sup>1035</sup>), fallen als Studium der individuellen Parameter ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

h) *Van der Waals*<sup>1036</sup>) leitet aus der Hauptzustandsgleichung, Gl. (6), mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , indem für den Flüssigkeitszustand  $p$  gegen  $K_w$  (Nr. 18a) vernachlässigt und  $v - b_w$  durch  $v$  ersetzt wird, für denselben die angenäherte Gleichung

$$K_w^2 v \beta_T = RT \quad (161)$$

Für hohe Drucke vergl. auch *G. Tammann*, Fussn. 420. Für die Zustandsgleichung im Gaszustand vergl. Fussn. 548.

1033) Vergl. *Ostwald* [a] p. 356 u. f., *Young*, Fussn. 992. Auch *G. le Bas*, Phil. Mag. (6) 14 (1907), p. 324.

1034) Als solcher kommt zunächst der kritische Zustand in Betracht. Vergl. die Regelmässigkeiten in den nach der Formel in Fussn. 1003 berechneten Werten von  $\rho_k$ : *Mathias* [c].

1035) *Van der Waals* [a] p. 150 weist schon darauf hin, dass man für die Vergleichung verschiedener Stoffe statt den gewöhnlich zu Grunde gelegten Siedepunkt besser gleichem reduziertem Druck entsprechende Temperaturen nehmen würde. Es geht so z. B. die von *Groshans*, Ann. Phys. Chem. 6 (1879), p. 119, angegebene, für bestimmte Gruppen von Stoffen [nämlich nach Gl. (20) wenn  $\rho_k = \rho'_k$ ] gültige Beziehung  $\frac{\rho_{liq} p=1}{\rho'_{liq} p=1} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{T'_{koex p=1}}{T_{koex p=1}}$  über in eine dem Korrespondenzgesetz entsprechende. Ebenso die von *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 385, mit  $\rho_{koex p=1} = 0,659$  (vergl. Fussn. 1026) gefundene Beziehung  $v_{liq p=1}^{-1} = 2,67$ . Vergl. auch *G. Ter Gazarian*, J. chim. phys. 4 (1906), p. 140, 6 (1908), p. 492, 7 (1909), p. 273, wo die Glieder homologer Reihen, und *Paris C. R.* 153 (1911), p. 871, wo auch nicht homologen Reihen angehörende Stoffe bei gleichen Werten von  $T_k - T$  untersucht werden. Für die Umrechnung der Volumina auf den absoluten Nullpunkt vergl. Nr. 89b.

1036) *J. D. van der Waals*. Diss. Leiden 1873, p. 99.

ab <sup>1037</sup>). Eine Gleichung dieser Form kann nach *Traube* (vergl. Nr. 74g) auch auf den Metallzustand angewendet werden <sup>1038</sup>).

87. Die Verdampfungswärme. a) Die Verdampfungswärme <sup>1039</sup>) kann

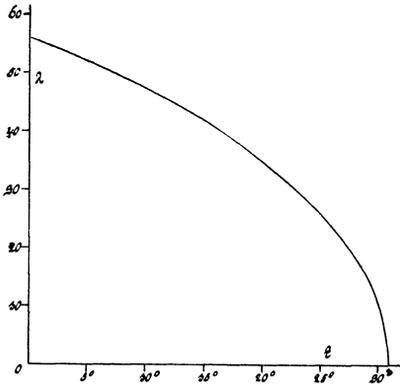


Fig. 76.

im *s, v-* oder im *u, s-*Diagramm der Konnodale, wenn bei den verschiedenen Temperaturen die Konnoden angegeben sind (Fig. 37 und 38), sofort abgelesen werden <sup>1040</sup>). Fig 76 stellt die Abhängigkeit derselben von *T* für einen normalen Stoff dar <sup>1041</sup>) <sup>1042</sup>).

*Regnault* <sup>1043</sup>) fasste seine Beobachtungsergebnisse in Formeln der Art

$$\lambda = \lambda_0 + l_1 t + l_2 t^2 \quad (162)$$

1037) Vergl. auch *W. C. Röntgen* und *J. Schneider*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 213.

1038) Die Konstante der *Traube*'schen Gl. (125) ist aber etwa dreimal so gross, als Gl. (161) entspricht.

1039) Wenn genügend genaue Messungen dieser Grösse nicht vorliegen, wird dieselbe meistens mittels der *Clapeyron-Clausius*'schen Gleichung, Gl. (107), aus Messungen von  $p_{\text{koex}}$ ,  $v_{\text{vap}}$  und  $v_{\text{liq}}$  abgeleitet. Für viele Fälle kann beim Siedepunkt Gl. (107) genügend genau durch  $\lambda = RT^2 d \ln p_{\text{koex}}/dT$  ersetzt werden. *Nernst* [c] p. 64 integriert dieselbe zwischen zwei nicht viel verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , indem er dabei  $\lambda$  konst. ansetzt, zu  $\lambda = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_{\text{koex}_2}}{p_{\text{koex}_1}}$ .

Für die Bedeutung der Messungen von  $\lambda$  bei tiefen Temperaturen für die Festlegung der absoluten Temperaturskala vergl. Nr. 82a.

1040) Vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 569, und Fussn. 699.

1041) *E. Mathias* [a] für  $\text{CO}_2$  entlehnt.

1042) Den Einfluss von Oberflächenkrümmung auf Verdampfungswärme: *Houllé-vigue*, J. de phys. (3) 5 (1896), p. 159, von elektrischer Ladung: *Fontaine*, J. de phys. (3) 6 (1897), p. 16.

1043) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. 21 (1847), p. 635, 26 (1862), p. 761, 37 II (1870), p. 925, Ann. chim. phys. (4) 24 (1871), p. 375. Vergl. *E. Mathias* [a].

*Regnault* beobachtete direkt die Gesamtwärme des Dampfes  $\int_0^t \gamma_{\text{liq}} dt + \lambda$  und

brauchte also zur Ableitung von  $\lambda$  die Kenntnis von  $\gamma_{\text{liq}}$ , die seinerzeit nicht einwandfrei war, vergl. besonders auch *J. Bosscha*, Amsterdam Akad. Versl. April 1893. Seine Beobachtungen sind später wiederholt durch genauere Formeln als die von *Regnault* selbst gegebenen dargestellt. So für Wasser von *Starkweather*, Amer.

zusammen <sup>1044</sup>). Die Tatsache <sup>1045</sup>), dass bei  $T_k$  ausser  $\lambda = 0$  auch  $\frac{d\lambda}{dT} = -\infty$ , wurde berücksichtigt in der Formel von *Cailletet* und *Mathias* <sup>1046</sup>)

$$\lambda^2 = l_1 (T_k - T) - l_2 (T_k - T)^2. \quad (163)$$

Diese Formel ist jedoch von den Autoren nur für höhere reduzierte Temperaturen bestimmt, auf niedrige  $T$  extrapoliert würde dieselbe z. B. für  $\text{CO}_2$  ein Maximum geben. Letzterem Verlauf widerspricht, dass *Kuenen* und *Robson* <sup>1047</sup>) nicht nur kein Maximum <sup>1048</sup>), sondern sogar bei niedrigen Temperaturen wieder ein stärkeres nach oben Wenden der Kurve fanden.

Die von *Thiesen* <sup>1049</sup>) aufgestellte Gleichung

$$\lambda = l (T_k - T)^{1/3} \quad (164)$$

kann als erstes Glied in der Entwicklung in der Umgebung von  $T_k$  aus Gl. (156) abgeleitet werden <sup>1050</sup>).

J. of Sc. (4) 7 (1899), p. 13 [vergl. auch Fussn. 1049 und *Arthur W. Smith*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 144].

1044) Für mittlere Temperaturen ist (vergl. Fig. 76) über ein ziemlich ausgedehntes Temperaturgebiet  $\lambda$  als linear von  $T$  abhängig zu betrachten, vergl. Fussn. 1019. *O. Pilling*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 162 fand über ein beschränktes Temperaturgebiet  $\lambda T^{1/2} = \text{konst.}$

1045) Dieselbe folgt nach Gl. (107) aus der entsprechenden Eigenschaft von  $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$ , die (vergl. Nr. 24 und 86b) genügend begründet ist, wodurch die Einwände von *Traube*, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 548, 8 (1902), p. 267, Physik. ZS. 4 (1902), p. 569, vergl. auch *Mathias*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 733, Paris C. R. 140 (1905), p. 1174, hinfällig werden.

1046) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. J. de phys. (2) 5 (1886), p. 549, (2) 6 (1887), p. 414, Paris C. R. 102 (1886), p. 1202, 104 (1887), p. 1563. Die Entwicklung von  $v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}$  nach Potenzen von  $(T_k - T)^{1/2}$  (vergl. Fussn. 1013) gibt in die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung eingeführt eine Entwicklung von  $\lambda$  ebenfalls nach Potenzen von  $(T_k - T)^{1/2}$ .

1047) *J. P. Kuenen* und *W. G. Robson*. Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622.

1048) Dagegen kann bei Stoffen, die im Flüssigkeitszustand mehr als im Dampfzustand assoziiert sind (vergl. Nr. 35c), weil bei denselben die Dissoziationswärme in die Verdampfungswärme eingeht, vergl. *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 38, ein Maximum auftreten: *W. Ramsay* und *S. Young*, J. chem. soc. 49 (1886), p. 790 für Essigsäure (vergl. Fussn. 1054), *K. Tsuruta*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 435 für HCl. Vergl. Fussn. 382. Vergl. auch c.

1049) *M. Thiesen*. Verh. d. physik. Ges. Berlin 16 (1897), p. 80. Nach Gl. (20) ist  $l_M T_k^{-2/3}$  für korrespondierende Stoffe gleich, und zwar findet *Thiesen* dafür 20. Für Wasser vergl. auch *F. Henning*, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 849.

1050) *H. Crompton*, London Proc. Chem. Soc. 17 (1901), p. 61, findet annäherend  $\lambda = 2 RT \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$  (vergl. Fussn. 460); *Mills*, J. phys. chem. 8 (1904), p. 593,

b) Die *Trouton'sche Regel*<sup>1051)</sup>  $\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = \text{konst.}$  für verschiedene,

dementsprechend in Gruppen zu ordnende Stoffe, ist als aus dem Korrespondenzgesetz Gl. (20), vergl. Fussn. 256, hervorgehend anzusehen, wenn man mit *Guldberg*<sup>1052)</sup> annimmt, dass der Einfluss des Unterschieds der Siedetemperaturen von korrespondierenden Temperaturen zu vernachlässigen ist, was nur der Fall sein wird, wenn die kritischen Drucke nicht zu verschieden sind.

*Nernst*<sup>1053)</sup> findet die *Trouton'sche* Konstante regelmässig mit der Siedetemperatur variierend und gibt als *revidierte Regel von Trouton*:

$$\frac{\lambda_M p=1}{T_{\text{koex } p=1}} = 9,5 \log T_{\text{koex } p=1} - 0,007 T_{\text{koex } p=1}. \quad (165)$$

prüft diese Beziehung, findet bei niedrigen  $t$  aber beträchtliche Abweichungen (vergl. Fussn. 1062). *W. C. McC. Lewis*, *Phil. Mag.* (6) 22 (1911), p. 268, prüft die Beziehung  $\lambda = T \alpha_{\text{pliq}/\rho_{\text{liq}}} \beta_{\text{Tliq}}$  für verschiedene nicht assoziierte Stoffe.

1051) *F. Trouton*, *Phil. Mag.* (5) 18 (1884), p. 54. Geprüft von *R. Schiff*, *Liebig's Ann.* 234 (1886), p. 338, *Miss D. Marshall* und *W. Ramsay*, *Phil. Mag.* (5) 41 (1896), p. 38, *D. Marshall*, *Paris C. R.* 122 (1896), p. 1333, *I. Traube*, *Berlin Ber.* 30 (1897), p. 265, 31 (1898), p. 1562, *L. Kahlenberg*, *J. phys. chem.* 5 (1901), p. 215, 284, *W. Kurbatoff*, *Chemiker Ztg.* 26 (1902), p. 780, *J. d. russ. phys. chem. Ges.* 35 (1903), p. 319 (referirt *Chem. Zentralbl.* 1903, 2, p. 323), *ZS. physik. Chem.* 43 (1903), p. 104, *J. Campbell Brown*, *J. chem. soc.* 83 (1903), p. 987, 87 (1905), p. 265, 89 (1906), p. 311, und besonders von *W. Louguinine*, *Paris C. R.* 119 (1894), p. 601, 645, 121 (1895), p. 556, 128 (1899), p. 366, 132 (1901), p. 88, *Ann. chim. phys.* (7) 7 (1896), p. 251, (7) 13 (1898), p. 289, (7) 26 (1902), p. 228, (7) 27 (1902), p. 105, und von *C. E. Linebarger*, *Amer. J. of Sc.* (3) 49 (1895), p. 380: Mittelwert der *Trouton'schen* Konstante 20,7; höhere Werte bei Alkoholen, Wasser, Azeton werden Dissoziation während der Verdampfung zugeschrieben, niedrige Werte bei Ameisensäure, Essigsäure einem Assoziationszustande, der bei der Verdampfung sich nicht überwiegend ändert, und der sich auch durch abnorme Dampfdichte zeigt. Es gehen im Allgemeinen mit diesen Abweichungen solche vom Temperaturkoeffizienten des Diameters (Nr. 85) und der molekularen Oberflächenenergie (Nr. 87b) zusammen, vergl. *Ph. A. Guye*, *Arch. sc. phys. et nat.* (3) 31 (1894), p. 38, *Louguinine*, l. c. Für eine Ausdehnung auf Dissoziationswärme vergl. *H. le Chatelier*, *Paris C. R.* 104 (1887), p. 356, *C. Matignon*, *Paris C. R.* 128 (1899), p. 103, *de Forcrand*, *Paris C. R.* 132 (1901), p. 879, *A. Bouzat*, *Ann. chim. phys.* (8) 4 (1905), p. 145, vergl. dazu *Nernst*, Fussn. 973. Vergl. auch *A. Findlay*, *ZS. physik. Chem.* 41 (1902), p. 28. *G. Ter Gazarian*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 871, 1071, vergleicht die Verdampfungswärmen verschiedener Stoffe bei gleichen Werten von  $T_k - T$ .

1052) *C. M. Guldberg*, *ZS. physik. Chem.* 5 (1890), p. 374.

1053) *W. Nernst* [c] p. 279. Vergl. auch *E. C. Bingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), p. 723. Eine andre Beziehung, in der  $p_k$  und  $T_k$  des Stoffes eingehen, gibt *I. W. Cederberg*, *ZS. physik. Chem.* 77 (1911), p. 498.

In soweit der Einfluss des Unterschiedes von  $T_{\text{koex } p=1}$  von übereinstimmenden Temperaturen auf den Wert von  $\lambda$  vernachlässigt werden kann und  $T_{\text{koex } p=1}$  also als übereinstimmende Temperaturen anzusehen sind <sup>1054</sup>), gibt dieses wieder eine Abweichung vom Korrespondenzgesetz, die als eine Funktion von  $T_k$  aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 65 und 34c).

*Darzens* <sup>1055</sup>) findet  $\frac{\lambda_M}{T}$  gruppenweise annähernd als dieselbe Funktion von  $t$ , und zwar die entsprechende Kurve von  $T_k$  mit vertikaler Tangente einer Parabel ähnlich anfangend, bei etwa  $t = 0,75$  einen Wendepunkt aufweisend und dann weiter sehr sanft nach oben gekrümmt <sup>1056</sup>) <sup>1057</sup>).

c) Wir haben die von *Nernst* für nicht zu hohen Werte von  $t$  in Beziehung zu seinem Wärmetheorem aufgestellte Formel für  $\lambda$  ihrer Bedeutung für die Dampfspannungsformel wegen schon in Nr. 83i behandelt. Nach derselben würde bei niedrigen Werten von  $T$ , und zwar solchen, bei denen  $\gamma_{\text{kond}}$  beträchtlich abgenommen hat (Nr. 74c),  $\lambda$  mit wachsendem  $T$  zunehmen und also ein Maximum von  $\lambda$  auftreten (vergl. a) <sup>1058</sup>).

d) Es setzt sich  $\lambda$  aus der inneren Verdampfungswärme  $\lambda_1$  und der äusseren Verdampfungsarbeit  $\lambda_e = p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})$  zusammen. Letztere ist 0 bei  $T_k$ , erreicht ein Maximum, nach *van der Waals* für

1054) Sogar  $H_2$  gibt für  $t_{\text{koex } p=1}$  keinen sehr abweichenden Wert. Für  $H_2$  ergeben die Messungen der Verdampfungswärme  $\lambda_M/T_{\text{koex } p=1} = 11,0$ : *W. H. Keesom*, Hand. Ned. Nat. en Geneesk. Congr. 1914, p. 181.

1055) *G. Darzens*, Paris C. R. 124 (1897), p. 610, vergl. Fussn. 256 und Fussn. 690. Vergl. auch Nr. 65. Die von *Linebarger* <sup>1051</sup>) geprüfte *le Chatelier'sche*

Formel  $\frac{\lambda_M}{T} + 2 \log p_{\text{koex}} = \text{konst}$  für verschiedene Stoffe und bei verschiedenen Temperaturen, entspricht nur der Korrespondenz wenn  $p_k$  nicht zuviel verschieden ist. Ebenso die *Ramsay-* und *Young'schen* [Phil. Mag. (5) 20 (1885), p. 515, 21 (1886), p. 33, 135, 22 (1886), p. 33] Beziehungen:  $\frac{\lambda_M}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$  beim Siedepunkt =

konst., welche dann dem *van der Waals'schen* Satze  $\frac{\lambda_M}{p(v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})} = f(t)$  entspricht, und  $\left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_1} : \left(\frac{\lambda}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}\right)_{p_2} = \text{konst.}$  für verschiedene Stoffe bei denselben  $p_1$  und  $p_2$ . Vergl. auch *S. A. Moss*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 453.

1056) Die grösseren Divergenzen beim Annähern an den Schmelzpunkt wären der Assoziation zuzuschreiben.

1057) *D. Tyver*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 522, prüft die Beziehung  $\lambda_M v_{\text{liq}}^{-1/3} = \text{konst.}$  für verschiedene Stoffe beim Siedepunkt.

1058) Eine Andeutung für dieses Verhalten liegt bei Helium vor.

934 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung. verschiedene Stoffe bei demselben  $t$ , und zwar 0,77 nach *Dieterici* <sup>1059</sup>), und kann von etwa  $t = 0,5$  ab gleich  $RT$  gesetzt werden.

In der Beziehung

$$\lambda_i = A_B (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) \quad (166)$$

wurde von *Bakker* <sup>1060</sup>) und *Mathias* <sup>1064</sup>)  $A_B$  annäherend konstant gefunden. Es kann aber nach Nr. 47, 48, 49 nicht  $A_B = a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$ , wie folgen würde, wenn  $b_w$  und  $R_w$  unabhängig von  $T$ ,  $a_w - T \frac{\partial a_w}{\partial T}$  unabhängig von  $v$  wären, viel weniger  $A_B = a_w$  [Gl. (13)] gesetzt werden (vergl. e) <sup>1062</sup>).

Eine der *Trouton*'schen Regel für die totale Verdampfungswärme analoge, für die innere Verdampfungswärme:  $\frac{\lambda_{iM}}{T_{\text{koex}} p=1} = \text{konst.}$  wurde ausgesprochen von *de Heen* <sup>1063</sup>) <sup>1064</sup>).

e) Die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  liefert Werte für  $\lambda_i$ , die etwa  $\frac{2}{3}$  der wirklichen sind <sup>1065</sup>).

1059) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 6 (1901), p. 861. *S. Meyer*, Ann. d. Phys. (4) 7 (1902), p. 937, Wien. Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 305, und *P. Ritter*, Wien Sitz.-Ber. [2 a] 111 (1902), p. 1046, finden 0,70 aus der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ .

1060) *G. Bakker*, Fussn. 232, ZS. physik. Chem. 12 (1893), p. 670. Eine andre Beziehung vergl. *Mills*, Fussn. 542. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 14 (1904), p. 307, fand angenähert über ein beschränktes Temperaturgebiet  $\lambda_i: (\rho_{\text{liq}}^2 - \rho_{\text{vap}}^2) = \text{konst.}$  Vergl. auch *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 665 und *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. *W. Steinhau*, Diss. Kiel 1910, findet  $\lambda_i = A_s (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) + B_s (T_k - T)$ .

1064) *E. Mathias* [a]. Vergl. auch *A. Schukarew*, Fussn. 699.

1062) *Dieterici*, Fussn. 1040, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 220, findet  $\lambda_i = c RT \ln \frac{v_{\text{vap}}}{v_{\text{liq}}}$ , wo  $c$  nach dem Korrespondenzgesetz für verschiedene Stoffe gleich ist.

Derselbe bringt in letztgenannter Arbeit  $c$  mit  $K_{4d}$  (Nr. 41) und der *Dieterici*'schen Beziehung Fussn. 460 in Verbindung. Vergl. auch *A. Richter*, Diss. Rostock 1908, *J. E. Mills*, J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), p. 1099; Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 84.

1063) *P. de Heen*. Bull. Acad. des Sc. Belgique (3) 9 (1885), p. 281. Vergl. auch *Pagliani*, Atti della R. Ac. dei Lincei (5) 3 (1894), p. 69.

1064) Für die *Stefan*'sche Theorie vergl. *J. P. Kuenen* [c] p. 124.

1065) *G. N. Lewis*, ZS. physik. Chem. 32 (1900), p. 364. *I. Traube*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 267, vergl. Fussn. 237. *W. Nernst* [c] p. 242. Vergl. auch *D. Konowaloff*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 39. *A. Batschinsky*, ZS. physik. Chem. 43 (1903), p. 369, geht aus von der *Clausius*'schen Modifikation Gl. (81), *W. Sutherland*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211, 40 (1895), p. 1, 46 (1898), p. 345, von seiner eigenen, Nr. 51b.

Van der Waals<sup>1066</sup>) zeigt, dass die Annahme  $a_w = f(T)$  allein, und ebenso  $b_w = f(T)$  allein keine Verbesserung geben. Aus der Tatsache, dass die Einführung der Zustandsgleichung des Moleküls (Nr. 43) in die Hauptzustandsgleichung für  $t < 0,6$  annähernd richtige Werte für  $p_{koex}$  gibt (Nr. 83<sup>f</sup>), kann man schliessen, dass für  $t < 0,6$  auch die Verdampfungswärme durch die in dieser Weise erweiterte Zustandsgleichung annähernd richtig wiedergegeben wird.

88. Die spezifischen Wärmen der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes. a) Mathias [d] fand bei seiner vollständigen kalorimetrischen Untersuchung (Bestimmung von  $\lambda$ ,  $\lambda_i$ ,  $\gamma_{liq}$  und  $\gamma_{vap}$ )

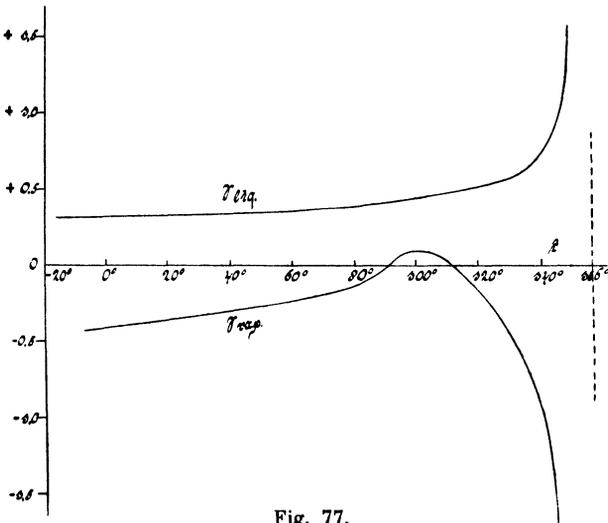


Fig. 77.

von  $SO_2$  die in Fig. 77 dargestellte Abhängigkeit von  $\gamma_{liq}$  und  $\gamma_{vap}$  von  $T$ . Aus

$$\gamma_{sat} = \gamma_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{d v_{sat}}{dT} \tag{167}$$

( $\gamma_{sat}$  bzw.  $v_{sat} = \gamma$  bzw.  $v$  für gesättigte Flüssigkeit oder Dampf) ergibt sich sogleich  $\gamma_{liq} = \infty$  bei  $T = T_k$ <sup>1067</sup>), ebenso  $\gamma_{vap} = -\infty$

1066) J. D. van der Waals [d] p. 76 u. f.

1067) Bewiesen von Raveau, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461. Vergl. P. Duhem, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 470. Vergl. auch H. Monnory, J. de phys. (4) 5 (1906), p. 421.

bei  $T = T_k$  <sup>1067</sup>), und zwar ist  $\lim \gamma_{\text{vap}}/\gamma_{\text{liq}} = -1$  bei  $T = T_k$  <sup>1068</sup>). Es ist stets  $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}} > 0$ , und zwar ist, wie *Mathias* [a] tatsächlich fand, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (139) entsprechend,  $(\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vap}}) T = \text{konst.}$  in dem Gebiet, wo in Gl. (162)  $l_2 = 0$  gesetzt werden kann. Bei den tiefen Temperaturen, bei denen der Flüssigkeitszustand in den glasig-amorphen Zustand übergeht, wird  $\gamma_{\text{liq}}$  sich der spezifischen Wärme (mit genügender Annäherung  $\gamma_v$ ) dieses Zustandes (Nr. 74e) kontinuierlich anschliessen müssen.

b) Die in Fig. 77 dargestellten Kurven, wenn in übereinstimmendem Maassstabe gezeichnet, verschieben sich nach dem Korrespondenzgesetz, und wenn von der verschiedenen Abhängigkeit von  $x_A$  von der Temperatur (Nr. 55, 56) abgesehen wird, für verschiedene Werte von  $x_A$  einfach in vertikalem Sinn; es gehen so die verschiedenen Fälle, die Nr. 64b diskutiert wurden, in einander über.

c) Wie besonders *van der Waals* <sup>1069</sup>) klar machte, bedingt das, wie derselbe zeigte, eng mit dem Wert von  $x$  zusammenhängende Zeichen von  $\gamma_{\text{vap}}$ , ob die Isentrope mit wachsendem  $v$  in das heterogene Gebiet hineingeht oder nicht (vergl. Fig. 37). Die Ableitung der verschiedenen Fälle aus der für verschiedene Werte von  $x_A$  verschiedenen

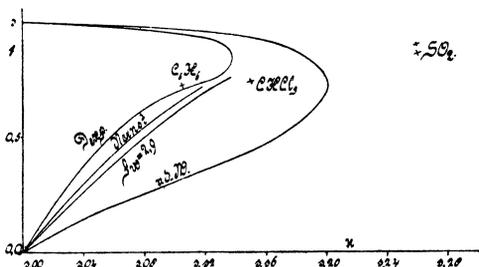


Fig. 78.

Form der Konnodale haben wir in Nr. 64b gegeben. Von den zwei möglichen Umkehrpunkten des Zeichens von  $\gamma_{\text{vap}}$  (Nr. 64b) wurden für  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  diejenigen, welche den niedrigeren Temperaturen entsprechen, durch *Cazin* <sup>1070</sup>) experimentell gefunden. Beide  $\dagger$  durch *Mathias* <sup>702</sup>) für  $\text{SO}_2$  (Fig. 77). Fig. 78 gibt für die verschiedenen Werte von  $x_A$  die Werte von  $t$  für die Umkehrpunkte, und zwar sind die experimentellen Punkte für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  durch  $\times$  angegeben <sup>1071</sup>). Die Kurve  $D_{\text{exp}}$  ist den auf die Bestim-

1068) *Raveau* Fussn. 1067, vergl. *Duhem* Fussn. 1067. Vergl. auch *J. J. van Laar*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721.

1069) *J. D. van der Waals*, Amsterd. Akad. Versl. en Meded. (2) 12 (1878), p. 169, [d] p. 71, 72. Vergl. auch *Raveau* Fussn. 1067.

1070) *Cazin*, Paris C. R. 62 (1866), p. 56. Ann. chim. phys. (4) 14 (1868), p. 374.

1071) Es sind immerhin die Werte von  $x_A$  nicht sehr sicher.

## 89. Der isentrop. Prozess. Die adiab. Expansion ohne äuss. Arbeitsleistung. 937

mungen von *Dieterici* <sup>1072)</sup> fussenden Rechnungen *Dalton's* <sup>1073)</sup> entlehnt, die Kurve *v. d. W.* der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  (Nr. 64b) <sup>1074)</sup>.

Man findet bei solchen Werten von  $t$ , bei denen der Dampf sich im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) befindet:

$$\gamma_{\text{vap}} = \gamma_{pA} - RT \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}, \quad (168)$$

den Umkehrpunkt bei diesen Werten von  $T$  also bei

$$\frac{x_A}{x_A - 1} = \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}. \quad (169)$$

*Kamerlingh Onnes* <sup>696)</sup> benutzte bei seiner in dieser Art geführten Berechnung dieser Umkehrpunkte die aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  abgeleitete Dampfspannungsformel Gl. (12) mit  $f_{wh} = 1,5$  (Nr. 83c); dieselben werden sich bis etwa  $t = 0,5$  der Kurve *v. d. W.* in Fig. 78 anschliessen. Dargestellt sind noch die Kurve  $f_w = 2,9$ , die mit Gl. (12) und dem experimentellen Wert  $f_{we} = 2,9$  berechnet ist, und die sich aus der *Nernst'schen* Dampfspannungsformel Gl. (146) ergebende Kurve *Nernst*.

Für höhere Werte von  $x_A$  bleibt also in Fig. 77 die  $\gamma_{\text{vap}}$ -Kurve ganz unterhalb der  $T$ -Achse <sup>1075)</sup> <sup>1076)</sup>.

### C. Die adiabatischen Prozesse.

89. Der isentropische Prozess. Die adiabatische Expansion ohne äussere Arbeitsleistung.  $\alpha$ ) Wir wollen schliesslich noch die Beziehung der bei der Untersuchung der adiabatischen Prozesse zu erhaltenden Ergebnisse zu dem Studium der Zustandsgleichung erörtern. *Van der Waals* <sup>1077)</sup> leitete für den reversiblen adiabatischen oder isentropischen

1072) *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154.

1073) *J. P. Dalton*, Fussn. 704. Die, nicht mit dem Korrespondenzgesetz zusammenfallende, *Dalton'sche* Annahme über  $\gamma_v/\gamma_{vA}$  wird das Resultat wohl nicht überwiegend beeinflusst haben.

1074) Ebenfalls nach Rechnungen *Dalton's*, Fussn. 1073.

1075) Fig. 78 beleuchtet auch deutlich, dass die Umkehrpunkte für  $\gamma_{\text{vap}}$  für Stoffe mit verschiedenen Werten von  $x_A$  bei verschiedenen Werten von  $t$  gefunden werden, entgegen der Annahme *Natanson's* [ZS. physik. Chem. 17 (1895), p. 267].

1076) Für die Zeichnung und Diskussion der isopychrischen <sup>152)</sup>  $\gamma$ -Kurven siehe *E. Mathias*, J. de phys. (4) 7 (1908), p. 618, 8 (1909), p. 888.

1077) *J. D. van der Waals* [a] p. 131, [d] p. 44.