

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_0457

LOG Titel: 83. Die Dampfspannungsformeln

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Effektes in Übereinstimmung fand und *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁹³²⁾ mit ihren *B*-Werten aus dem *Kamerlingh Onnes* und *Boudin*'schen⁹³³⁾ 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 ebene⁹³⁴⁾ 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 Zustand⁹³⁵⁾ 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 ⁹³⁶⁾ nur aufgehoben durch die Anwesenheit von bestimmten *Kernen* ⁹³⁷⁾.

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

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. 331, *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* ⁹⁴³⁾, 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_{koex} als $f(T)$ aus der Zustandsgleichung mit Hilfe des *Maxwell'schen* Kriteriums Gl. (5) zu finden⁹⁴⁵⁾ (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 man²²⁷⁾ aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w graphisch das Dampfspannungsgesetz ableitet, findet man dasselbe annäherend⁹⁴⁶⁾ durch die in Gl. (12) niedergelegte *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel wiedergegeben, wobei f_w den Wert $f_{wh} = 1,5$ hat (für Briggische Logarithmen)⁹⁴⁷⁾. Der experimentelle Mittelwert für normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen (vergl. Nr. 37c)⁹⁴⁸⁾ ist $f_{wc} = 2,9$ (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 $a_{RW} = \log 27 p_k$ und $b_{RW} = -27/8 T_k \cdot M_{\text{brigg}}$. 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 $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{vA} = 0$, wie der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w entspricht, etwa $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{vA} = c_0 + c_1 T$ (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 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 $f_{wh} = 1,74$ (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 ⁹⁴⁹). Auf letztere führt die kinetische Theorie der Verdampfung ⁹⁵⁰). *Van der Waals* ⁹⁵¹) zeigte, dass dieselbe eigentlich eine kinetische Theorie der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale \mathfrak{F}_{pT} 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}_{pT} .

e) Man hat die Kenntnis der Zustandsgleichung im metastabilen und labilen Gebiet umgangen, indem man ⁹⁵²) die Zustandsgleichungen der Flüssigkeit und des Dampfes ⁹⁵³) 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* ⁹⁷¹) und die von *Brinkman* ⁹⁷¹) für CO_2 sowie die von letzterem für CH_3Cl eine Zunahme von f_w bei von T_k aus abnehmendem T (vergl. aber wieder f_w für 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* ⁹⁶⁵) 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. 344 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_{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 γ_{liq} , γ_{va} , R und λ 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 ⁹⁵⁴) verbunden hat.

Setzt man an Stelle des thermodynamischen Gleichgewichtsgesetzes oder eines mit diesem äquivalenten kinetischen Prinzips einerseits ⁹⁵⁵) oder an Stelle der Zustandsgleichung andererseits ⁹⁵⁶) eine Beziehung zwischen thermischen ⁹⁵⁵) oder zwischen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Grössen (vergl. Fussn. 56) ⁹⁵⁶), so muss zuerst bewiesen werden, dass diese mit den thermodynamischen Prinzipien bzw. der Zustandsgleichung allgemein verträglich ist ⁹⁵⁷) 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* ⁹⁵⁸) 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 ⁹⁵⁹). Man kommt dabei wegen $f_z = 1$ zu der

945) anwenden. *Graetz* ⁹⁵³) 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* ⁹⁴⁵) 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 λ 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 ⁹⁶⁰).

g) Von den empirischen Formeln ⁹⁶¹ (vergl. für die Konstanten Nr. 84) erwähnen wir neben der von *August* ⁹⁶²-*Rankine* ⁹⁶³-*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* ⁹⁶⁴: $\log p_{\text{koeX}} = a + b \beta^{(t-t_0)} + c \gamma^{(t-t_0)}$, (141)

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

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

„ „ *Wrede-Rankine-Keesom* ⁹⁶⁷: $\log p_{\text{koeX}} = a_{\text{RK}} + b_{\text{RK}} T^{-1} + c_{\text{RK}} T^{-2}$, (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 CO_2 zwischen 0°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*⁹⁶⁸): $\log p_{\text{koex}} = a_{\text{RB}} + b_{\text{RB}} T^{-1} + c_{\text{RB}} T^{-2} + d_{\text{RB}} T^{-3}$ ⁹⁶⁹). (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 $\gamma_{\text{liq}} - \gamma_{\text{vA}}$ ⁹⁴⁵)⁹⁵³) 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*⁹⁷⁰) 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)⁹⁷¹).

h) Gl. (142) führt auf eine von $T = 0$ verschiedene *Verdampfungsgrenze*⁹⁷²), (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*⁹⁷³)

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 CO_2 , nach *Brinkman*, *Diss. Amsterdam* (1904), p. 40 ebenfalls für CH_2Cl , in der Nähe von $t = 1$ in Gl. (144) statt der dritten Konstante c_{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 $S'' - S' = 0$ ist⁹⁷⁴⁾ 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 jedem⁹⁷⁶⁾ der reagierenden Stoffe eigenen, aus der Dampfdruckkurve zu ermittelnden *chemischen Konstante*. *Nernst* leitet seine Dampfdruckformel⁹⁷⁷⁾ 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 λ_0 die bis $T = 0$ extrapolierte Verdampfungswärme, ϵ_{NE} eine aus der Verdampfungswärme oder den spezifischen Wärmen zu bestimmende, C_{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, und⁹⁷⁹⁾

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

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 ϵ_{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 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_{sol} und v_{liq} gegen v_{vap} vernachlässigt.

Die Ermittlung von C_{NE} für verschiedene Stoffe ergab dann angenehert 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 Entwicklung⁹⁸⁰) vom kritischen Punkt aus entsprechend, nach den Gl. (140), (144) und (145)⁹⁸¹)

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

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

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

Die Nernst'sche Formel (146), wenn bis zu T_k gültig vorausgesetzt⁹⁸⁴), 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 Young⁹⁸⁵) 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