

## 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](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. 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* <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 annäherend<sup>946)</sup> 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)<sup>947)</sup>. Der experimentelle Mittelwert für normale Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen (vergl. Nr. 37c)<sup>948)</sup> 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  $\text{CO}_2$  an dieselbe ergeben, vergl. *J. P. Kuenen* [b] p. 101.

947) Der Index  $h$  deutet auf die Hauptzustandsgleichung. Beim kritischen Punkt ergibt sich strenge  $f_{wh} = 1,74$  (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. 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  $v_{\text{vap}}$  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 kondensirten (kristallinen oder glasig-amorphen) Stoffen von der Energieänderung  $\mathfrak{F}_{SV}'' - \mathfrak{F}_{SV}'$  relativ nicht viel verschieden ist, dahin interpretirt, 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 reagirenden 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 kondensirten Systemen.

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

976) Die Stoffe, die zugleich im kondensirten 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 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 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