

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_0458

LOG Titel: 84. Korrespondenz der Dampfspannungsformeln. Siedepunktsregeln.

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

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:

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

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

falls die Abweichungen von demselben klargelegt haben ⁹⁸⁶) (vergl. Nr. 34b). *Nernst* ⁹⁷³) 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 γ ebenda), weiter $\epsilon_{NE} : f_{NE} = \text{konst.}$ ⁹⁸⁷), f_{NE} dann aber, Nr. 34b entsprechend, einerseits mit dem Molekulargewicht, andererseits mit der Atomzahl variierend ⁹⁸⁸).

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_{liq} in ausgezeichneter Übereinstimmung, $t_{k\text{koex}}$ nicht so gut und ebenfalls v_{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 CCl_4 und SnCl_4 v_{liq} kleiner, v_{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. ϵ_{NE} mit den *van der Waals*'schen Regeln für K_g ⁹⁹¹) 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 H_2 $f_{NE} = 1,65$, für CO_2 2,94. In den Verschiedenheiten der Werte von f_{NE} äussern sich die verschiedenen Werte von λ_0 , ϵ_{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} , bezw. 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 A⁹⁸⁹) mit denen für N₂, O₂ und weiter für Stoffe mit mittleren kritischen Temperaturen^{990, 991}) (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 Siedepunktregelmässigkeiten⁹⁹²) 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_{liq} und v_{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 Gesetz⁹⁹³⁾ wurde gefunden durch die Darstellung der Grenzlinie im ρ, T -Diagramm [siehe Fig. 75⁹⁹⁴⁾]. Die Kurve ist einer Parabel ähnlich⁹⁹⁵⁾ und hat, der linearen angenäherten Beziehung Gl. (11)

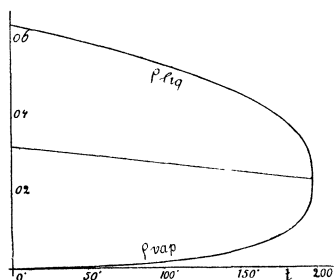


Fig. 75.

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) voraus⁹⁹⁶⁾.

Besonders genau fand *Young*⁹⁹⁷⁾ das Gesetz der geraden Mittellinie bei n. Pentan erfüllt. In reduzierter Form ist⁹⁹⁸⁾:

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

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) (0₂).

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 ρ_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 ρ_{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 ν_{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.