

## 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\_0460

**LOG Titel:** 86. Grenzlinie, Dichte des gesättigten Dampfes, Dichte, isobare Ausdehnung und isothermische Kompressibilität der Flüssigkeit

**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)

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):

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

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  $\log v_{\text{vap}} + a_Y \log p_{\text{koex}} + A_Y = 0$ , 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 einigermassen 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 bestimmenden 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  $v_{liq}^{-1} \ p=1 = 2,67$ . 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. 39b.

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

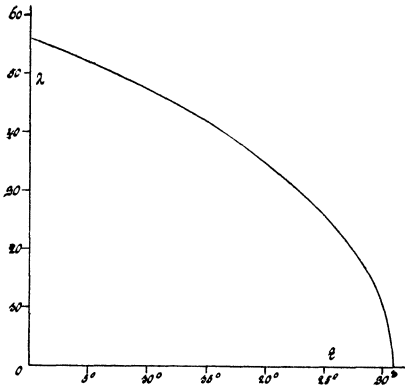


Fig. 76.

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  $\lambda = RT^2 \frac{d \ln p_{\text{koex}}}{dT}$  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.*