

48420 D

Über das Gesetz
der
thermodynamischen Übereinstimmung
und die
Anwendung desselben auf die Theorie der Lösungen.

Von

Ladislaus Natanson.



(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ IX. 1.
Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1892.)

300335

300335



1180064533

PAd

Über das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung und die Anwendung desselben auf die Theorie der Lösungen.

Von

Ladislaus Natanson.

(Teilweise der Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 20. Juni 1891 vorgelegt;
Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Juin 1891.)

Bekanntlich hat Herr van der Waals in einer berühmten Schrift¹⁾ die Beziehung

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt,$$

worin p den Druck, v das von der Masseneinheit eingenommene Volumen, t die absolute Temperatur und a , b , R drei dem Körper eigentümliche Konstanten bezeichnen, als allgemeine Zustandsgleichung für flüssige und gasförmige Körper gebildet und zur Lösung wichtiger Probleme in höchst geistreicher Weise verwendet. In einer späteren Abhandlung²⁾ hat er nun folgendes gezeigt. Wir wollen die Konstanten a , b , R durch die Werte p_c , v_c , t_c ausdrücken, die dem kritischen Zustande entsprechen:

$$(2) \quad a = 3p_c v_c^2; \quad b = \frac{1}{3}v_c; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{t_c}$$

und sie unter solcher Gestalt in die ursprüngliche Gleichung einführen; alsdann geht diese letztere in

$$(3) \quad \left(\pi + \frac{3}{\tilde{\omega}^2}\right)(3\tilde{\omega} - 1) = 8\tau$$

über, wenn

$$(4) \quad \pi = \frac{p}{p_c}; \quad \tilde{\omega} = \frac{v}{v_c}; \quad \tau = \frac{t}{t_c}$$

gesetzt worden ist. In der Gleichung (3) ist alles auf den betrachteten Körper bezügliche verschwunden, oder richtiger, in die Gleichungen (4)

¹⁾ Continuïteit van den gas- en vloeïstofftoestand, Leiden, 1873; deutsch von Roth, 1881; englisch von Threlfall und Adair (Physical Memoirs 1, 3), 1890.

²⁾ Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen etc, Amsterdam, 1880.

übergangen. Bezeichnen wir daher die Verhältnisswerte π , $\tilde{\omega}$, τ als spezifische (eigentlich in spezifischem Masse gemessene) Werte des Druckes, Volumens und der Temperatur, so folgt der Satz: für sämtliche (homogene) Körper der Natur ist die Zustandsgleichung dieselbe, falls Druck, Volumen und Temperatur als spezifische, anstatt als absolute Grössen gegeben sind. Diejenigen Zustände verschiedener Körper, die gleichen spezifischen Werten der Variabelen entsprechen, sind „übereinstimmende Zustände“ genannt worden, woher der angeführte Satz als „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ bekannt geworden ist: mir schiene es indessen wünschenswert zu sein, die breitere Fassung des Satzes in der Benennung desselben zu berücksichtigen und ihn als „Theorem der Übereinstimmung (oder auch „Ähnlichkeit“) der Zustandsgleichungen“, kurz als „Theorem der thermodynamischen Übereinstimmung“ zu bezeichnen.

Wie wichtig auch die Rolle gewesen ist, die in der Thermodynamik der Materie von der van der Waalsschen Gleichung gespielt worden, heutzutage scheint festzustehen, dass diese Gleichung weder aus molekularen Vorstellungen nach streng dynamischen Prinzipien abgeleitet werden kann¹⁾, noch als treuer Ausdruck für das Verhalten gasförmiger und flüssiger Stoffe anzusehen ist. Ein allgemeines Gesetz, wie dasjenige über thermodynamische Übereinstimmung, könnte daher keineswegs als genügend begründet angenommen werden, wenn es auf keiner anderen Basis, als auf jener Gleichung, ruhte.

Im Jahre 1889 habe ich versucht²⁾, das Gesetz der Übereinstimmung auf rein empirischem, von der Frage nach der eigentlichen Form der Zustandsgleichung ganz unabhängigem Wege zu prüfen. Zunächst wurde gefunden, dass Isothermen, die gleichen spezifischen Temperaturen entsprechen, bei den Gasen CO_2 , SO_2 , C_2H_4 und N_2O thatsächlich zusammenfallen, wenn Druck und Volumen in spezifischem Masse angegeben werden. Nun giebt es nur wenige Gaskörper, für welche sowohl die Kompressibilität, als sämtliche kritische Daten genau bekannt wären; indessen lässt sich der van der Waalssche Satz in eine allgemeine Form bringen, worunter er der experimentellen Prüfung weit zugänglicher wird; und zwar auf folgendem Wege.

§ 1. Ist die in spezifischen Variabelen gegebene Zustandsgleichung für alle Körper identisch, so muss dasselbe von sämtlichen spezielleren

¹⁾ Vergl. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb., January 21, 1889; Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb., **36**, II, 257, 1891; sowie meine Schrift „Über die kinetische Theorie unvollkommener Gase“, Dorpat, 1887; Wied. Ann. **33**, 687. 1888.

²⁾ Comptes Rendus, **109**, 855 u. 890. 1889.

Beziehungen gelten, die sich aus der Zustandsgleichung laut allgemeinen, von der Natur des betrachteten Körpers unabhängigen Bedingungen ergeben.

Dafür ist bereits von van der Waals in den Onderzoekingen ein wichtiges Beispiel angeführt worden. Zwischen dem Drucke eines im Gleichgewichte mit seiner Flüssigkeit befindlichen Dampfes und der absoluten Temperatur muss eine Beziehung bestehen, die, in spezifischen Variablen ausgedrückt, für sämtliche Körper identisch wird. Die dieser Beziehung entsprechende Kurve wollen wir nach dem Vorgange Ramsays und Youngs¹⁾ als orthometrische Linie bezeichnen. Die van der Waalssche Zustandsgleichung wollen wir für einen Augenblick (des Beispiels halber) als richtig benutzen; dann ist bekanntlich, wenn P den Dampfdruck, w und W die Grenzvolumina der gesättigten Flüssigkeit, resp. des gesättigten Dampfes bezeichnen,

$$(5) \quad P = \frac{Rt}{w-b} - \frac{a}{w^2}; \quad P = \frac{Rt}{W-b} - \frac{a}{W^2}$$

und, nach dem Maxwell-Clausius-Planckschen Verdampfungsgesetze.

$$(6) \quad P(W-w) = Rt \log \left(\frac{W-b}{w-b} \right) + a \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{w} \right).$$

Diese Gleichungen nehmen in spezifischen Variablen

$$(7) \quad \Pi = \frac{P}{p_c}; \quad \Omega = \frac{W}{v_c}; \quad \omega = \frac{w}{v_c}$$

folgende Gestalt an:

$$(8) \quad \Pi = \frac{8\tau}{3\omega-1} - \frac{3}{\omega^2}; \quad \Pi = \frac{8\tau}{3\Omega-1} - \frac{3}{\Omega^2};$$

$$(9) \quad \Pi(\Omega - \omega) = \frac{8}{3}\tau \log \left(\frac{3\Omega-1}{3\omega-1} \right) + 3 \left(\frac{1}{\Omega} - \frac{1}{\omega} \right).$$

Daraus würde sich durch Elimination von Ω und ω eine Beziehung zwischen Π und τ ergeben, die für alle Körper identisch sein muss. In der That hat dies van der Waals für Äther, Chloräthyl, schwefelige Säure und Kohlensäure angenähert bestätigt gefunden; ich habe ähnliches für Chlorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Aceton erhalten. Eine eingehende Prüfung des Satzes, sowie die genaue Ermittlung der gemeinschaftlichen orthometrischen Kurve (falls sich jener Satz als genau richtig herausstellt) dürften indessen als sehr wünschenswert zu bezeichnen sein; daran könnte sich in leicht absehbarer Weise eine Berechnung der wahrscheinlichsten Werte der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes für die untersuchten Körper anschliessen.

¹⁾ Philosophical Transactions 1, 135—136 1886.

§ 2. Ein fernerer Beispiel wird von der „orthobarischen“ Kurve geliefert, die der zwischen den Volumina w und W und der Temperatur bestehenden Beziehung entspricht. Wäre die van der Waalssche Gleichung richtig, so hätten wir in dem System der Gleichungen

$$(10) \quad \frac{1}{3} \log \left(\frac{3\Omega - 1}{3\omega - 1} \right) = (\Omega - \omega) \frac{\omega(3\Omega - 1) + \Omega(3\omega - 1)}{(\Omega + \omega)(3\Omega - 1)(3\omega - 1)}$$

$$(11) \quad 8\tau = \frac{1}{\omega^2 \Omega^2} (\Omega + \omega)(3\Omega - 1)(3\omega - 1)$$

den jener Kurve entsprechenden analytischen Ausdruck. Ob auch diese Kurve unter Zugrundelegung spezifischer Variablen für verschiedene Körper identisch wird, ist noch nicht geprüft worden. Da aber, wie sich weiter unten zeigen soll, das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung gerade in dieser speziellen Gestalt auf den Zustand der Lösung Anwendung finden kann, so will ich hier zur Illustration derselben einige Rechnungen in Kürze mitteilen.

Aus den von Cailletet und Mathias¹⁾ ausgeführten Messungen habe ich die orthobarischen Kurven der Kohlensäure sowie des Stickoxyduls berechnet; sie sind in den folgenden Tabellen enthalten. Es bedeuten darin D und d die Grenzdichten des gesättigten Dampfes, resp. der Flüssigkeit, die den Volumina W und w entsprechen; mit t , τ , ω , Ω sind die gleichen Grössen wie früher bezeichnet. Die Dichten D und d sind nach den von Cailletet und Mathias angegebenen parabolischen Formeln berechnet worden.

Kohlensäure.
 $t_c = 304$; $d_c = D_c = 0.44$.

t	τ	d	D	ω	Ω
239.0	0.786	1.045	—	0.421	—
243.2	0.800	—	0.0385	—	11.43
249.2	0.820	—	0.0465	—	9.46
258.5	0.850	0.980	—	0.449	—
268.0	0.881	—	0.0841	—	5.23
271.4	0.893	0.920	—	0.479	—
279.7	0.920	—	0.1240	—	3.55
284.0	0.934	0.840	—	0.524	—
286.6	0.943	—	0.1586	—	2.80
294.3	0.968	—	0.2149	—	2.05
295.0	0.970	0.727	—	0.605	—
299.1	0.984	—	0.2699	—	1.630
303.2	0.997	—	0.3629	—	1.212

¹⁾ Journal de Physique (2) 5, 549. 1886.

Stickoxydul.					
$t_c = 309.7$; $d_c = D_c = 0.40$.					
t	τ	d	D	ω	Ω
245.0	0.791	—	0.0383	—	10.44
252.4	0.815	1.004	—	0.398	—
265.5	0.857	—	0.0643	—	6.22
270.8	0.874	0.911	—	0.439	—
279.1	0.901	—	0.0953	—	4.20
284.7	0.919	0.819	—	0.488	—
286.5	0.925	—	0.1200	—	3.33
289.7	0.935	0.779	—	0.513	—
296.7	0.958	0.709	—	0.564	—
301.0	0.972	—	0.2019	—	1.981
306.9	0.991	—	0.2745	—	1.457

Die folgenden orthobarischen Linien sind aus den von Ramsay und Young mitgeteilten Daten¹⁾ abgeleitet; überall sind die von diesen Forschern ermittelten kritischen Daten der Rechnung zu Grunde gelegt.

Äthyläther (Ramsay und Young)					
t	w	W	τ	ω	Ω
313	1.4505	268.0	0.670	0.357	66.01
323	1.4785	196.9	0.692	0.364	48.49
333	1.502	147.7	0.713	0.370	36.38
343	1.531	112.1	0.734	0.377	27.61
353	1.562	86.6	0.756	0.385	21.33
363	1.600	67.7	0.777	0.394	16.67
373	1.638	53.55	0.798	0.404	13.19
383	1.684	42.57	0.820	0.415	10.48
393	1.735	34.09	0.842	0.427	8.40
403	1.792	27.49	0.864	0.441	6.771
413	1.857	22.28	0.885	0.458	5.488
423	1.931	18.01	0.906	0.475	4.436
433	2.021	14.47	0.927	0.497	3.564
443	2.147	11.45	0.949	0.529	2.821
453	2.343	8.815	0.970	0.577	2.171
463	2.730	6.172	0.991	0.672	1.520
466	3.030	4.970	0.998	0.746	1.222
467 = t_c	4.06 = w_c	4.06 = W_c	1.000	1.000	1.000

Zum Vergleiche habe ich einen Teil derselben Kurve aus Battelli's Versuchen²⁾ berechnet.

¹⁾ Äthyläther: Philosophical Transactions, A, 57, 1887; Äthylalkohol: Philosophical Transactions, 123, 1886; Methylalkohol: Philosophical Transactions, A, 313, 1887.

²⁾ Battelli, Sulle proprietà termiche dei vapori Parte I. Memorie della R. Accad. d. Scienze di Torino (2), 40.

Äthyläther (Battelli).			
t	W	τ	Ω
299.53	426.483	0.637	99.65
330.22	160.348	0.703	37.46
351.94	88.714	0.749	20.72
372.38	55.012	0.792	12.85
403.20	28.732	0.858	6.71
431.85	15.817	0.919	3.695
444.40	12.266	0.945	2.866
456.15	8.745	0.970	2.043
465.25	5.874	0.990	1.372
470.0 = t_c	4.28 = W_c	1.000	1.000

Das Ergebnis ist nicht befriedigend; die kritischen Werte und ebenso die Kurven weichen auseinander.

Äthylalkohol (Ramsay und Young).					
t	w	W	τ	ω	Ω
383	1.417	—	0.741	0.405	—
393	1.444	—	0.761	0.412	—
403	1.473	—	0.780	0.421	—
413	1.508	—	0.799	0.431	—
423	1.541	58.8	0.819	0.440	16.8
433	1.580	48.1	0.838	0.451	13.7
443	1.622	39.5	0.857	0.463	11.3
453	1.671	32.3	0.877	0.477	9.2
463	1.7295	25.8	0.896	0.494	7.4
473	1.796	20.2	0.916	0.513	5.8
483	1.890	15.4	0.935	0.540	4.4
493	2.017	11.7	0.954	0.576	3.34
503	2.198	8.81	0.974	0.628	2.52
513	2.614	5.83	0.993	0.747	1.67
515.5	2.925	4.62	0.998	0.836	1.32
516.6 = t_c	3.5 = w_c	3.5 = W_c	1.000	1.000	1.00

Methylalkohol (Ramsay und Young).					
t	w	W	τ	ω	Ω
353	1.360	479.8	0.688	0.369	130.27
373	1.401	251.0	0.727	0.380	68.15
393	1.449	140.0	0.766	0.393	38.01
413	1.506	82.25	0.805	0.409	22.33
433	1.577	50.16	0.844	0.428	13.62
453	1.672	31.40	0.883	0.454	8.53
473	1.808	19.70	0.922	0.491	5.349
483	1.903	15.33	0.941	0.517	4.162
493	2.041	11.58	0.961	0.554	3.144
503	2.268	8.42	0.980	0.616	2.286
509	2.528	6.64	0.992	0.686	1.803
511.5	2.751	5.59	0.997	0.747	1.518
512	—	5.33	0.998	—	1.447
513 = t_c	3.683 = w_c	3.683 = W_c	1.000	1.000	1.000

Die in spezifischen Variablen ausgedrückten Orthobaren fallen zwar nur näherungsweise zusammen; indessen ist hier zu erwägen, dass sämtliche kritische Daten stets unsicher sind, und zwar gilt dies ganz besonders für die Werte der kritischen Volumina. Ich habe versucht, diese Schwierigkeit folgendermassen zu umgehen. Wir wollen annehmen, dass die in den obigen Tabellen verzeichneten kritischen Temperaturen genau richtig sind. Dann wählen wir einen beliebigen Wert für τ , berechnen die sich daraus ergebenden Temperaturen für die betrachteten Körper und finden die Werte von w und W , oder d und D , die jenen Temperaturen entsprechen; dies letztere ist teils durch graphische Interpolation, teils durch Rechnung nach empirischen Gleichungen berechnet worden. Da die Werte von w und W , resp. von d und D , den kritischen Volumina, resp. den kritischen Dichten proportional sein sollen, so müssen dieselben untereinander in konstantem, von τ unabhängigem Verhältnisse stehen.

In dieser Weise wird folgendes gefunden; die eingeklammerten Werte sind die Verhältniszahlen:

$\tau = 0.727$		$\tau = 0.941$	
$C_4H_{10}O$ bei	66.5° . . $w = 1.52$ (1.08)	$C_4H_{10}O$ bei	166.5° . . $w = 2.11$ (1.11)
C_2H_6O „	102.6° . . $w = 1.41$ (1.01)	C_2H_6O „	213.1° . . $w = 1.95$ (1.02)
CH_4O „	100.0° . . $w = 1.401$ (1.00)	CH_4O „	210.0° . . $w = 1.903$ (1.00)
$\tau = 0.805$		$\tau = 0.980$	
$C_4H_{10}O$ bei	102.9° . . $w = 1.65$ (1.10)	$C_4H_{10}O$ bei	184.7° . . $w = 2.46$ (1.09)
C_2H_6O „	142.9° . . $w = 1.52$ (1.01)	C_2H_6O „	233.3° . . $w = 2.30$ (1.01)
CH_4O „	140.0° . . $w = 1.506$ (1.00)	CH_4O „	230.0° . . $w = 2.268$ (1.00)
CO_2 „	-28.3° . . $w = 1/1.029$ (0.64)	CO_2 „	24.9° . . $w = 1/0.687$ (0.64)
N_2O „	-23.7° . . $w = 1/1.018$ (0.65)		
$\tau = 0.883$		$\tau = 0.992$	
$C_4H_{10}O$ bei	139.4° . . $w = 1.85$ (1.10)	$C_4H_{10}O$ bei	190.3° . . $w = 2.75$ (1.09)
C_2H_6O „	183.2° . . $w = 1.69$ (1.01)	C_2H_6O „	239.5° . . $w = 2.55$ (1.01)
CH_4O „	180.0° . . $w = 1.672$ (1.00)	CH_4O „	236.0° . . $w = 2.528$ (1.00)
CO_2 „	-4.6° . . $w = 1/0.937$ (0.64)		
N_2O „	+0.4° . . $w = 1/0.896$ (0.67)		

Die Übereinstimmung der Verhältniszahlen ist recht befriedigend.

§ 3. Ein drittes, von Wróblewski¹⁾ entdecktes Gesetz soll hier angeführt werden. Dasselbe lautet: Zwischen der absoluten Temperatur einer Isotherme und demjenigen Drucke, unter welchem das Produkt $p \cdot v$ auf jener Isotherme zu einem Minimum wird, muss eine Beziehung bestehen, die, in spezifische Variablen übersetzt, für sämtliche Körper

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 97, IIa, 1321. November 1888.

identisch wird. Dieses Gesetz trifft selbstverständlich für Temperaturen zu, die oberhalb der kritischen liegen, wogegen die beiden früheren für unterhalb jenes Punktes gelegene galten.

Auch dieses Gesetz lässt sich aus der van der Waalsschen Gleichung in einfacher Weise gewinnen; und dies ist durch die Erwägung erklärlich, dass, wie verschieden der Form nach die richtige Zustandsgleichung von der van der Waalsschen auch sein mag, sie mit derselben die Eigenschaft gemein haben muss, das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung zu befriedigen. Bildet man nämlich aus der van der Waalsschen Gleichung die beiden Differentialquotienten $\partial(pv)/\partial v$ und $\partial p/\partial v$, so findet man leicht, dass das Produkt $p \cdot v$ zu einem Minimum wird, wenn der Druck

$$(12) \quad \frac{a}{b^2} (1-x)(2x-1)$$

beträgt; hierin ist mit x die Grösse

$$(13) \quad \sqrt{\frac{b R t}{a}}$$

bezeichnet worden. Den durch den Ausdruck (12) bestimmten Druck, bei dem $p v$ zu einem Minimum wird, wollen wir mit f bezeichnen. Somit stellt die Beziehung

$$(14) \quad f = \frac{a}{b^2} (1-x)(2x-1)$$

die Gleichung der Wróblewskischen Kurve, gemäss der Waalsschen Zustandsgleichung, vor. In spezifischen Variablen

$$(15) \quad \varphi = \frac{f}{p_c} ; \tau = \frac{t}{t_c}$$

ausgedrückt, nimmt sie die allgemeine Gestalt an:

$$(16) \quad \varphi = 27 (1-x)(2x-1),$$

worin

$$(17) \quad x = \sqrt{\frac{8}{27} \tau} .$$

Bekanntlich hat nun die Wróblewskische Kurve einen Kulminationspunkt, worin f ein Maximum erreicht. Dieses Maximum soll $[f]$ heissen und bei der Temperatur $[t]$ stattfinden. Aus (14) würde folgen:

$$(18) \quad [f] = \frac{1}{8} \frac{a}{b^2} \text{ und } [t] = \frac{9}{16} \frac{a}{b R} ; \text{ d. h.}$$

$$(19) \quad [\varphi] = 3.375 \text{ und } [\tau] = 1.898;$$

indessen haben in jenem Kulminationspunkte die spezifischen Variablen φ und τ nach Wróblewski die Werte 3.1 und 1.4. Somit liegt dieser bemerkenswerte Punkt des thermodynamischen Diagramms bei 152.6°

und 239 Atm. Druck für Kohlensäure, bei 123.0° und 158 Atm. für Äthylen, bei -227° und 41 Atm. (vermutungsweise) für Wasserstoff; kurz, bei der spezifischen Temperatur 1.4 und beim spezifischen Drucke 3.1 für jedes Gas. — Inwieweit die zwischen dem Drucke f und der Temperatur stattfindende Beziehung unter Zugrundelegung spezifischer Variablen für verschiedene Körper identisch wird, ist von Wróblewski eingehend in der citierten Abhandlung erörtert worden; nur möchten wir hier erwähnen, dass durch die neuesten, von Hrn. Witkowski¹⁾ mit der atmosphärischen Luft angestellten Versuche das Wróblewskische Gesetz mit befriedigender Annäherung bestätigt worden ist.

§ 4. Wir wollen jetzt einen neuen Begriff definieren. Werte von p , v und t , die, als Einheiten bei der Berechnung spezifischer Variablen benutzt, die Zustandsgleichungen verschiedener Körper zusammenfallen lassen, wollen wir charakteristische Werte (oder auch Elemente) nennen. Demgemäss sind als charakteristische Elemente in erster Linie die kritischen anzuführen; aus dem obigen leuchtet aber ein, dass, ausser den kritischen, es unendlich viele charakteristische Elemente geben kann. Wie sich z. B. aus § 1 und § 2 unmittelbar ergibt, dürfen wir die Wahl eines Systems charakteristischer Elemente folgendermassen treffen: den respektiven kritischen Temperaturen proportionale, sonst aber beliebige Temperaturen wählen wir als charakteristische Temperaturen; die zu diesen Temperaturen gehörenden Drucke und Grenzvolumina des gesättigten Dampfes wählen wir zu charakteristischen Druck-, resp. Volumeneinheiten. Dann muss die Übereinstimmung der Zustandsgleichungen, wenn sie mit den kritischen Elementen bestand, auch jetzt erhalten bleiben, wenn auch natürlich die numerischen Werte der spezifischen Elemente eine Änderung erfahren. Ganz ebenso dürfen wir, aus dem Wróblewskischen Satze ausgehend, den kritischen Temperaturen proportionale Temperaturen, die Drucke f , die zu diesen Temperaturen gehören, und endlich die Gasvolumina, die diesen Temperaturen und den Drucken f entsprechen — als charakteristische Elemente wählen. In den Comptes Rendus, **109**, 890 sind Beispiele derartiger Rechnungen gegeben; wie leicht ersichtlich, ist hier nur alleinig die Kenntnis der kritischen Temperaturen (oder überhaupt eines kritischen Elementes für jedes zu berücksichtigende Gas) erforderlich. Ganz unabhängig vom kritischen Punkte wären z. B. die Elemente $[t]$, $[f]$, $[v]$, die jenem Kulminationspunkte entsprechen, worin der Druck f seine maximale Grösse erreicht; doch ist einstweilen diese

¹⁾ Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, 181. Mai 1891. (Extrait.)

Wahl der charakteristischen Einheiten mit keinem praktischen Vorteile verbunden, so lange über jenen wichtigen Punkt nicht exakte und zahlreiche Messungen vorliegen werden.

Noch weiter können wir gehen, und zwar können wir die Wahl charakteristischer Elemente ganz ebenso auf das allgemeine Gesetz der Übereinstimmung der Zustandsgleichungen begründen, wie wir sie eben auf die spezielleren Sätze von van der Waals (über den Dampfdruck) oder von Wróblewski (über den Druck f) begründeten. Setzen wir zwei kritische Daten als bekannt voraus, so z. B. die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke. Zu diesen Temperaturen proportionale Temperaturen, zu diesen Drucken proportionale Drucke, und mit den gewählten Temperaturen und Drucken zusammengehörige Gasvolumina — dürfen wir als charakteristische Elemente benutzen. Auch dafür sind Beispiele in der angeführten Notiz (in den C. R.) enthalten. Es ist jetzt ersichtlich, dass es unendlich viele Systeme charakteristischer Elementen-Systeme geben muss und das kritische System in dieser unendlichen Reihe keine besonders bevorzugte Stellung einzunehmen hat. Seine Bedeutung liegt im folgenden. Hätten wir auch (vorausgesetzt) von der Existenz jener unendlichen Reihe charakteristischer Elementen-Systeme vollkommene Kenntnis, wären aber wir nicht im stande wenigstens ein einziges System numerisch anzugeben, — so würden uns alle Systeme stets unbekannt bleiben; und somit bildet das kritische System dasjenige Glied, wodurch wir in die ganze Reihe derselben eingedrungen sind.

Eine allgemeinere Bemerkung möge hier Platz finden. Als man — durch Carnots Prinzip — eine Eigenschaft der materiellen Körper erkannte, die von der Temperatur der Körper abhängig, von ihrer chemischen Natur, von ihrem Zustande, kurz von allen anderen ihren Eigenschaften unabhängig ist, da bot sich die Möglichkeit, eine allgemeine, absolute Temperatur-Skala zu definieren, wie sie von Sir William Thomson geschaffen worden ist. Ganz ebenso sind unsere, zu Volumen- und Druck-Messungen benutzte Mass-Systeme in dem Sinne absolute Systeme, dass sie auf geometrischen, resp. dynamischen Eigenschaften der Körper beruhen, die von der besonderen Beschaffenheit derselben unabhängig sind. Wenn nun in der Natur ein allgemeines Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung thatsächlich besteht (wobei vielleicht der Begriff der charakteristischen Einheiten noch eine breitere Basis erhalten dürfte), so müssen in der Wissenschaft, in bemerkenswertem Gegensatze zu jenen absoluten Mass-Systemen, spezifische Mass-Systeme Anwendung finden (so z. B. die spezifische

Temperatur-Skala u. s. w.), die für jeden Körper besonders, seinen besonderen Eigenschaften gemäss, gebildet werden.

Ist das Gesetz einer Erscheinung in der Gleichung

$$(20) \quad F(x, y, z, \dots, a, b, c, \dots) = 0$$

enthalten, wobei x, y, z, \dots gewisse Variablen, und a, b, c, \dots gewisse, dem betrachteten Körper eigentümliche Konstanten bedeuten, so ist es gewöhnlich als Aufgabe der physikalischen Forschung angesehen worden, die Variablen x, y, z, \dots zu ermitteln, und die Form der Funktion F in Bezug auf dieselben zu studieren. Eine weitere Aufgabe besteht in der Lösung der Frage, in welcher Weise die Konstanten a, b, c von anderen Konstanten $a', b', c'; a'', \dots$, die demselben Körper beim Studium anderer Erscheinungen zugeschrieben werden, abhängig sind; einer Frage, die unter anderen auch den stöchiometrischen Standpunkt umfasst. Diesem gesamten Forschungsgebiete wird voraussichtlich durch die van der Waalssche Methode, die Konstanten a, b, c, \dots zu wählen, eine neue Wendung gegeben werden.

§ 5. Seitdem von van't Hoff eine tiefgehende Analogie zwischen den Eigenschaften der Materie im gasförmigen Zustande und deren Eigenschaften im Zustande der Lösung entdeckt worden ist, konnte bereits als wahrscheinlich angesehen werden, dass sich das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung auf Lösungen erstrecken muss. Nunmehr ist es sehr leicht geworden, dies thatsächlich nachzuweisen, nachdem Hr. Orme-Masson¹⁾ in einem höchst interessanten Vortrage in dem Verhalten gewisser Lösungen dieselben Verhältnisse erkannt hat, die von Andrews bezüglich der zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehenden Gleichgewichtszustände entdeckt und von James Thomson, van der Waals, Maxwell, Clausius weiter verfolgt worden sind. Bekanntlich hat Hr. Orme-Masson aus den von Hrn. Alexejeff²⁾ ausgeführten Messungen den Nachweis abgeleitet, dass zwei gegenseitige Lösungen, die entstehen, wenn zwei partiell ineinander lösbare Flüssigkeiten zusammengebracht werden, in thermodynamischem Gleichgewichte sich befinden, solange nicht die Temperatur eine gewisse Temperaturgrenze, die kritische Temperatur des Systems, erreicht hat. Er hat auch eine orthobarische Linie für ein System von zwei Lösungen (Anilin in Wasser und Wasser in Anilin) konstruiert und gefunden, dass dieselbe der äusseren Form nach mit der orthobarischen Linie des Alkohols (Alkoholdampf und flüssiger Alkohol) vollkommen ähnlich ist.

¹⁾ Nature, February 12. 1891; diese Zeitschr. 7, 500. 1891.

²⁾ Wied. Ann. 28, 305. 1886.

Wenn wir jeden einheitlichen Körper (d. h. von durchgehends gleicher chemischen Beschaffenheit) als ein System betrachten, das aus Materie und aus Vakuum zusammengesetzt ist, so können wir der Orme-Massonschen Idee eine anschauliche Form verleihen. Dann sagen wir, Gase und Dämpfe verhielten sich wie mehr oder weniger verdünnte Lösungen von Materie in Vakuum; und Flüssigkeiten seien den umgekehrten Lösungen, von Vakuum in Materie, ähnlich. Das gewöhnliche Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf erscheint alsdann als ein besonderer Fall des Gleichgewichtes zwischen gegenseitigen Lösungen; und die Orme-Massonsche Analogie wird zur Identität.

Das Ergebnis der nachstehenden Erörterungen kann nun folgendermassen zusammengefasst werden. Für sämtliche Flüssigkeitspaare, für welche die erforderlichen Daten vorliegen, habe ich die orthobarischen Linien konstruiert; ich habe jede Linie auf ihre kritischen Elemente bezogen und habe gefunden, dass die sich ergebenden spezifischen Linien mit ziemlicher Annäherung zusammenfallen. Als ich endlich diese für Lösungen gefundene, gemeinschaftliche Orthobare mit derjenigen gemeinschaftlichen Orthobare verglich, die sich (§ 2) für einheitliche Körper ergeben hatte, — stellte es sich heraus, dass wahrscheinlich beide Kurven untereinander identisch sind.

§ 6. Das System bestehe aus x Masseneinheiten einer Flüssigkeit a und $100 - x$ Masseneinheiten einer zweiten A . Für jeden Wert von x giebt es eine Sättigungstemperatur t , bei welcher, je nachdem die Temperatur steigt oder sinkt, das System homogen wird, oder sich in zwei besondere Schichten sondert. Die zu einander gehörigen x - und t -Werte hat Hr. Alexejeff sorgfältig bestimmt. Nimmt 1 Gramm der Flüssigkeiten a , resp. A , bei der Temperatur t , die Volumina v , resp. V ccm ein, und darf die Volumenänderung, die bei dem Zusammenbringen der Flüssigkeiten erfolgt, vernachlässigt werden, so stellt

$$v + \frac{100 - x}{x} V$$

das orthobarische Volumen 1. Gramms der in A gelösten Flüssigkeit a ; und dieses Volumen wird dem orthobarischen Dampfvolumen, resp. dem orthobarischen Flüssigkeitsvolumen entsprechen, je nachdem der betrachtete Wert von x , in der Reihe der x -Werte, vor oder hinter dem Werte sich befindet, welcher der kritischen Lösungstemperatur entspricht.

Nachstehend ist z.B. die Orthobare für das System Phenol und Wasser angegeben. Die Werte von v für Phenol sind nach Pinettes¹⁾ Formel

$$v = v_0 (1 + 0.000834 t + 0.00000010732 t^2 + 0.000000004446 t^3)$$

¹⁾ Liebigs Ann. 243. 1887

ausgerechnet worden. Die Dichte des Phenols beträgt nach Pinette 1.0906 (womit Lossens¹⁾ Angabe übereinstimmt). Für Wasser sind die Volumina V nach Rossetti²⁾ angenommen worden. Mit T sind die absoluten Temperaturen von hier an bezeichnet, mit W und w — die orthobarischen Volumina des Phenols, die den Dampf-, resp. den Flüssigkeitsvolumina entsprechen.

Phenol und Wasser.						
t	T	x	v	V	w	W
1°	274	7.12	0.9177	1.00007	—	13.964
20°	293	71.97	0.9322	1.00174	1.322	—
45°	318	10.20	0.9519	1.00971	—	9.841
53°	326	61.15	0.9583	1.01341	1.602	—
60°	333	15.31	0.9640	1.01691	—	6.589
65°	338	48.86	0.9681	1.01964	2.035	—
67°	340	$\begin{cases} 26.15 \\ 28.55 \\ 36.70 \end{cases}$	0.9698	1.02078	2.730	$\begin{cases} 3.853 \\ 3.525 \end{cases}$

Die auf 67° bezüglichen Daten sind unsicher. Als kritische Elemente ergeben sich graph³⁾ sch:

$$68^\circ \text{ für } t_c (T_c = 341); w_c = W_c = 3.0.$$

In ähnlicher Weise ist folgende Orthobare für Isobutylalkohol und Wasser berechnet worden. Die Volumina des Alkohols sind nach Naccari und Pagliani³⁾ berechnet worden, diejenigen des Wassers sind aus der von Hirn⁴⁾ für die hier vorkommenden Temperaturen angegebenen Formel abgeleitet:

$$V = V_0 (1 + 0.000108679t + 0.0000030074t^2 + 0.000000002873t^3 - 0.00000000006646t^4).$$

Isobutylalkohol und Wasser.						
t	T	x	v	V	w	W
101°	374	70.3	1.3689	1.0439	1.8099	—
103.5°	376.5	69.3	1.3721	1.0457	1.8354	—
113°	386	11.8	1.3904	1.0538	—	9.2672
123°	396	15.3	1.4097	1.0627	—	7.2927
* 125°	398	56.6	1.4134	1.0645	2.2296	—
* 126.5°	399.5	56.8	1.4165	1.0660	2.2273	—
127°	400	19.4	1.4174	1.0665	—	5.8483
129°	402	22.39	1.4209	1.0683	—	5.1240
131.5°	404.5	$\begin{cases} 32.23 \\ 41.58 \end{cases}$	1.4258	1.0709	2.9304	3.6776

Die x -Werte für 125° und 126.5° stimmen nicht untereinander. Die kritischen Elemente betragen:

¹⁾ Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 133. 1883.

²⁾ Poggend. Ann. Ergbd. 5. 1871.

³⁾ Atti della R. Accad. d. Scienze,

16 1881.

⁴⁾ Annales de Chimie et de Physique, 10. 1867.

132° für t_c ($T_c = 405$); $w_c = W_c = 3.4$.

Bei der folgenden Orthobare, die sich auf das System: Anilin und Schwefel bezieht, sind die Volumina des Anilins nach der Formel von Kopp ¹⁾ $v = v_0 (1 + 0.0008173 t + 0.0000009191 t^2 + 0.000000006278 t^3)$ berechnet worden; und für Schwefel ist nach Despretz ²⁾ 0.000581 als mittlerer Ausdehnungskoeffizient und 1.92 als Dichte bei 0° angenommen worden; damit stimmen einzelne von Vicentini und Omodei ³⁾ angegebene Zahlen überein.

Anilin und Schwefel.

t	T	x	v	V	w	W
72°	345	85.90	1.0249	0.5426	1.114	—
98°	371	77.00	1.0496	0.5505	1.214	—
104°	377	7.11	1.0555	0.5523	—	8.271
111°	384	70.54	1.0625	0.5544	1.294	—
114°	387	9.70	1.0653	0.5553	—	6.235
116.5°	389.5	10.58	1.0680	0.5560	—	5.767
123°	396	62.42	1.0748	0.5580	1.411	—
131°	404	52.51	1.0831	0.5605	1.590	—
133°	406	50.42	1.0852	0.5611	1.637	—
135°	408	20.30	1.0872	0.5617	—	3.293
137°	410	31.75	1.0890	0.5623	2.298	—
* 138°	411	21.28	1.0905	0.5626	—	3.172

Die zuletzt angegebenen Zahlen (bei 138°) scheinen zweifelhaft zu sein. Aus der graphischen Konstruktion wird erhalten

137.5° für t_c ($T_c = 410.5$); $w_c = W_c = 2.5$.

Bei der Kombination: Senföl und Schwefel sind die Volumina des Schwefels in der bereits angegebenen Weise berechnet, für das Senföl ist die Kopp'sche Formel ⁴⁾

$v = v_0 (1 + 0.0010713 t + 0.000000327 t^2 + 0.000000073569 t^3)$ benutzt worden. Die Dichte des Senföls bei 0° ist gleich 1.028 gesetzt worden ⁵⁾.

Senföl und Schwefel.

t	T	x	v	V	w	W
81.5°	354.5	72.82	1.0618	0.5455	1.265	—
90.5°	363.5	10.69	1.0726	0.5482	—	5.652
103.5°	376.5	14.14	1.0888	0.5521	—	4.441
117°	390	54.90	1.1065	0.5562	1.563	—
122°	395	26.25	1.1133	0.5577	—	2.680
124°	397	43.28	1.1161	0.5583	1.908	—

¹⁾ Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 66.

²⁾ Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 69.

³⁾ Beiblätter, 12, 177. 1888.

⁴⁾ Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 65.

⁵⁾ Ibidem, 118.

Die kritischen Elemente betragen:

$$125^{\circ} \text{ für } t_c \text{ (} T_c = 398 \text{); } w_c = W_c = 2.0.$$

Die auf die letzte Kombination: Anilin und Wasser bezügliche orthobarische Kurve ist in der Abhandlung Hrn. Orme-Massons enthalten. Die kritischen Elemente derselben sind: 167° für t_c , d. h. $T_c = 440$ und $w_c = W_c = 2.5$. Der für 55° angegebene Punkt ist unsicher.

Nun wollen wir, anstatt der bisherigen Variablen T , w und W , die spezifischen

$$\tau = \frac{T}{T_c}; \quad \omega = \frac{w}{w_c}; \quad \Omega = \frac{W}{W_c}$$

eingeführen. Als dann ergeben sich folgende Kurven:

Phenol und Wasser.			Senföhl und Schwefel		
τ	ω	Ω	τ	ω	Ω
0.804	—	4.655	0.891	0.633	—
0.859	0.441	—	0.913	—	2.826
0.932	—	3.280	0.946	—	2.221
0.956	0.534	—	0.980	0.782	—
0.976	—	2.196	0.992	—	1.340
0.991	0.678	—	0.997	0.954	—
*0.997	0.910	$\left. \begin{array}{l} 1.284 \\ 1.175 \end{array} \right\}$	Anilin und Schwefel.		
Isobutylalkohol und Wasser.			0.840	0.446	—
0.923	0.532	—	0.904	0.486	—
0.929	0.540	—	0.918	—	3.308
0.953	—	2.726	0.935	0.518	—
0.977	—	2.145	0.943	—	2.496
*0.982	0.656	—	0.949	—	2.306
*0.986	0.655	—	0.965	0.564	—
0.988	—	1.721	0.984	0.636	—
0.992	—	1.507	0.989	0.655	—
0.999	0.862	1.082	0.994	—	1.317
Anilin und Wasser.			0.999	0.919	—
τ	ω	Ω	τ	ω	Ω
0.639	0.406	—	0.795	—	7.820
0.657	—	12.864	0.932	0.519	—
0.677	0.414	—	0.943	—	3.078
0.709	0.421	—	0.975	—	2.099
*0.745	—	11.308	0.978	0.599	—
0.775	0.435	—	0.994	—	1.365

Konstruiert man diese Kurven und diejenigen, die für Kohlensäure, Stickoxydul, Äthyl- und Methyläther und Äthylalkohol in § 2 erhalten

worden sind, so gewinnt man die Überzeugung, dass sämtlicher Abweichungen und Differenzen ungeachtet alle jene Kurven höchst wahrscheinlich identisch sind¹⁾. Die grösste Abweichung zeigt sich bei der auf Senföl und Schwefel bezüglichen Linie. Da auch hier (ja vielleicht in noch höherem Grade) die kritischen Temperaturen und ganz besonders die kritischen Volumina unsicher sind, so wollen wir eine ganz ähnliche Rechnung anstellen, wie am Ende des § 2. Dabei ist überall die Verhältniszahl für Äthylalkohol C_2H_6O gleich 1.01 angenommen worden; dadurch ist zwischen der folgenden Tabelle und den in § 2 mitgeteilten eine unmittelbare Verbindung hergestellt. Anilin und Wasser sind der Kürze wegen mit *A*, Anilin und Schwefel mit *B*, Isobutylalkohol und Wasser mit *C*, Phenol und Wasser mit *D*, Senföl und Schwefel mit *E* bezeichnet.

$\tau = 0.859$			$\tau = 0.956$		
<i>A</i>	bei	<i>A</i>	bei	147.6° . . . $w = 1.40$ (0.71)
<i>B</i>	„	79.6° . . . $w = 1.15$ (0.71)	<i>B</i>	„	119.4° . . . $w = 1.34$ (0.67)
<i>C</i>	„	<i>C</i>	„	114.2° . . . $w = 1.93$ (0.96)
<i>D</i>	„	20.0° . . . $w = 1.322$ (0.81)	<i>D</i>	„	53.0° . . . $w = 1.602$ (0.81)
<i>E</i>	„	<i>E</i>	„	107.4° . . . $w = 1.45$ (0.72)
$C_4H_{10}O$	„	128.0° . . . $w = 1.79$ (1.10)	$C_4H_{10}O$	„	173.4° . . . $w = 2.20$ (1.10)
C_2H_6O	„	170.7° . . . $w = 1.64$ (1.01)	C_2H_6O	„	220.9° . . . $w = 2.02$ (1.01)

$\tau = 0.932$			$\tau = 0.978$		
<i>A</i>	bei	137.0° . . . $w = 1.297$ (0.69)	<i>A</i>	bei	157.5° . . . $w = 1.498$ (0.68)
<i>B</i>	„	109.6° . . . $w = 1.28$ (0.68)	<i>B</i>	„	128.5° . . . $w = 1.50$ (0.68)
<i>C</i>	„	104.5° . . . $w = 1.85$ (0.98)	<i>C</i>	„	123.1° . . . $w = 2.12$ (0.96)
<i>D</i>	„	44.8° . . . $w = 1.53$ (0.81)	<i>D</i>	„	60.5° . . . $w = 1.78$ (0.80)
<i>E</i>	„	97.9° . . . $w = 1.35$ (0.72)	<i>E</i>	„	116.2° . . . $w = 1.56$ (0.71)
$C_4H_{10}O$	„	162.2° . . . $w = 2.06$ (1.09)	$C_4H_{10}O$	„	183.7° . . . $w = 2.44$ (1.10)
C_2H_6O	„	208.5° . . . $w = 2.90$ (1.01)	C_2H_6O	„	232.2° . . . $w = 2.23$ (1.01)

$\tau = 0.991$		
<i>A</i>	bei	163.0° . . . $w = 1.80$ (0.71)
<i>B</i>	„	133.8° . . . $w = 1.70$ (0.67)
<i>C</i>	„	128.4° . . . $w = 2.44$ (0.96)
<i>D</i>	„	65.0° . . . $w = 2.035$ (0.81)
<i>E</i>	„	121.4° . . . $w = 1.75$ (0.71)
$C_4H_{10}O$	„	189.8° . . . $w = 2.75$ (1.08)
C_2H_6O	„	239.0° . . . $w = 2.58$ (1.01)

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Ähnlich sind noch die folgenden Rechnungen, die sich auf die Volumina *W* beziehen. Hier ist als Verhältniszahl für Isobutylalkohol und Wasser (System *C*) die Zahl 0.96 angenommen worden.

¹⁾ Sie können durch die Gleichungen (10) u. (11) des § 2 nicht ausgedrückt werden.

$\tau = 0.956$					$\tau = 0.978$				
<i>A</i>	bei	147.6°	. .	$W = 6.6$	(0.70)	<i>A</i>	bei	157.5°	. . $W = 4.85$ (0.64)
<i>B</i>	„	119.4°	. .	$W = 5.4$	(0.57)	<i>B</i>	„	128.5°	. . $W = 4.15$ (0.55)
<i>C</i>	„	114.2°	. .	$W = 9.0$	(0.96)	<i>C</i>	„	123.1°	. . $W = 7.3$ (0.96)
<i>D</i>	„	53.0°	. .	$W = 7.9$	(0.84)	<i>D</i>	„	60.5°	. . $W = 6.3$ (0.83)
<i>E</i>	„	107.4°	. .	$W = 4.3$	(0.46)	<i>E</i>	„	116.2°	. . $W = 3.5$ (0.46)
CO_2	„	17.6°	. .	$W = 1/0.1843$	(0.58)	CO_2	„	24.3°	. . $W = 1/0.2459$ (0.54)
N_2O	„	23.1°	. .	$W = 1/0.1661$	(0.64)	N_2O	„	29.9°	. . $W = 1/0.2199$ (0.60)

$\tau = 0.991$				
<i>A</i>	bei	163.0°	$W = 3.75$ (0.68)
<i>B</i>	„	133.8°	$W = 3.45$ (0.63)
<i>C</i>	„	128.4°	$W = 5.3$ (0.96)
<i>D</i>	„	65.0°	$W = 4.6$ (0.83)
<i>E</i>	„	121.4°	$W = 2.9$ (0.53)
CO_2	„	28.3°	$W = 1/0.2586$ (0.59)
N_2O	„	33.6°	$W = 1/0.2691$ (0.67)

§ 7. Es ist bekannt, dass gewisse Flüssigkeitspaare (so z. B. Diäthylamin und Wasser) abweichende Löslichkeitsgesetze zu befolgen scheinen. Ohne jedoch unsere Schlüsse frühzeitig zu verallgemeinern, glauben wir als sehr wahrscheinlich die Voraussetzung aussprechen zu dürfen, dass sich das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung auf Lösungen ebensowohl als auf einheitliche Körper erstreckt. Die Identität der (spezifisch gemessenen) Orthobaren für beide Reihen von Fällen scheint aber eine neue Stütze der von van't Hoff mit so vielem Glück geschaffenen Theorie zu verleihen.

Krakau, Oktober 1891.



UNIwersytet Wrocławski
Biblioteka Wydziału Prawa

300335 

Egzemplarz udostępniany w czytelni 