**6. Über Zustandsgleichungen im Gebiete
kleiner Volumen;
von G. Tammann.**

Aus den Nachr. der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Math.-physik. Kl., 28. Okt. 1911.)

Die im folgenden zu entwickelnden Zustandsgleichungen für isotrope und anisotrope Stoffe haben ihren Ursprung in der Erfahrung.

Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten bei kleinem Volumen gründet sich auf die Messungen der Volumenflächen mehrerer Flüssigkeiten von E. H. Amagat.¹⁾ Auf Grund der unübertroffenen Untersuchungen von Amagat kann gezeigt werden, daß bei Drucken, die größer sind als die einer gewissen p - T -Linie, die Volumenflächen der Flüssigkeiten sich durch sehr einfache Gesetze wiedergeben lassen, die betreffs ihrer Durchsichtigkeit an die Gesetze idealer Gase erinnern.

Über die Volumenflächen anisotroper Körper sind wir bekanntlich sehr wenig unterrichtet, wir kennen aber ein Gesetz, welches die Wärmeausdehnung eines Stoffs in isotropen und anisotropen Zuständen verbindet, und welches, wie wir sehen werden, darauf hinweist, daß die einfachen Volumengesetze, denen bei höheren Drucken die Flüssigkeiten unterworfen sind, wahrscheinlich auch auf kristallisierte Stoffe übertragen werden dürfen.

Diese Erfahrungen ermöglichen die Behandlung einer Reihe von Fragen aus der Gleichgewichtslehre nach Methoden, die bisher auf die Gleichgewichte zwischen isotropen und anisotropen Phasen nicht angewandt werden konnten, weil es an jeder Andeutung über Zustandsgleichungen, die für das hier in Betracht kommende Gebiet der p - T -Ebene gelten, fehlte.

1) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (6) 29. p. 505.

Der Weg, der zu den folgenden Zustandsgleichungen führte, gibt auch Auskunft über ihr Wesen und ihren Gültigkeitsbereich. Vor Jahren fand ich für die Lage der Volumen-isobaren eines Kristalles und seiner Schmelze beim Schmelzpunkt eine einfache Regel.¹⁾ Denkt man sich die beiden Volumen-isobaren zu tiefen Temperaturen geradlinig verlängert, so findet man, daß sie sich beim absoluten Nullpunkt schneiden. Schon damals wurde geprüft, ob eine analoge Regel auch für die Volumenflächen der von Amagat untersuchten Flüssigkeiten gilt. Doch ergab sich, daß bis zu Drucken von 1000 Atm. diese Regel auf die Volumenfläche von Flüssigkeiten bei Temperaturen etwa 100° über ihren Schmelzpunkten nicht übertragbar ist. Von einer weiteren Prüfung bei höheren Drucken wurde damals Abstand genommen. Als diese Frage nun wieder aufgenommen wurde, ergab sich, daß von 1000—3000 Atm. auch die Volumen-isobaren der Flüssigkeiten, wenn man sie geradlinig zu tiefen Temperaturen hin verlängert, sich bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes schneiden. Es scheint also die Wärmeausdehnung mindestens eines Teiles der Stoffe bei kleineren Volumen durch ein einfaches Gesetz, welches sowohl für den isotropen als auch den anisotropen Zustand gilt, geregelt zu werden. Damit war auch der Anstoß gegeben, eine möglichst einfache Form einer Gleichung für die Volumen-isothermen der Flüssigkeiten bei höheren Drucken, über 1000 Atm., zu suchen.

Nachdem erst die Forderung, daß dieselbe Gleichung, welche die Isothermen von 1000—3000 Atm. darstellt, auch die Isothermen bei kleineren Drucken wiedergeben soll, aufgegeben war, brauchte ich nach einer geeigneten Gleichung nicht lange zu suchen.

Es stellte sich heraus, daß für Äther eine Gleichung von der Form

$$v = v_{p=\infty} + A \frac{K}{K+p},$$

wo $v_{p=\infty}$, A und K Konstante bedeuten, genügt, um die Volumen-isothermen des Äthers von 1000—3000 Atm. mit hinreichendem Anschluß an die Erfahrung wiederzugeben. Damit war eine Grundlage gewonnen, auf der sich weiter bauen ließ.

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 1. p. 275. 1900.

1. Die Volumenisothermen der Flüssigkeiten.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß bei Drucken über 1000 Atm. die Formel:

$$(1) \quad v_p = v_{p=\infty} + A \frac{K}{K + p}$$

die Volumenisothermen des Äthyläthers, die Amagat bis 3000 Atm. festgelegt hat, in befriedigender Weise wiedergibt.

Nachdem sich für zwei Isothermen des Äthers ergeben hatte, daß die Formel (1) bei Drucken über 1000 Atm. einen guten Anschluß an die Beobachtungen von Amagat ergibt, übernahm Hr. Dr. Körber die Prüfung dieser Formel am gesamten Amagatschen Beobachtungsmaterial. Um dem Leser ein Beispiel für den Anschluß der Formel (1) an die Beobachtungen von Amagat zu geben, sind den Rechnungen von Hrn. Dr. Körber für drei Isothermen des Äthers die Werte der Konstanten K , A und $v_{p=\infty}$ entnommen worden (Tab. 1); außerdem finden sich in Tab. 1 die mittels der Formel berechneten und die von Amagat bestimmten Volumina.

Aus den Differenzen der gefundenen und berechneten Volumen ist zu sehen, daß von 0—1000 Atm. die gefundenen Volumen größer sind als die berechneten, daß sich aber bei höheren Drucken die berechneten und gefundenen Volumen kaum merklich unterscheiden.

Einen ähnlich guten Anschluß an die Erfahrung gibt die Formel (1) bei Drucken über 1000 Atm. für alle von Amagat untersuchten Flüssigkeiten mit den von Hrn. Dr. Körber berechneten Konstanten.

In dieser Hinsicht besteht zwischen normalen und assoziierten Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied.

Aus der Tab. 1 ist, wie erwähnt, zu ersehen, daß man den Anschluß der berechneten Volumen an die beobachteten so weit treiben kann, daß die verbleibenden Differenzen kleiner werden als die zu erwartenden Beobachtungsfehler, welche im Mittel auf etwa 0,0006 des Volumens zu schätzen sind. Es kann uns das nicht wundern; denn dem Rechner stehen drei Konstanten zu Gebot, über die er willkürlich verfügen darf. Wir werden später sehen, daß man sich von dieser Willkür befreien kann, und daß auch dann noch die Formel (1) die

Beobachtungen Amagats bei Drucken über 500 Atm. innerhalb der Beobachtungsfehler darzustellen imstande ist. Hier sollte nur gezeigt werden, daß die Formel (1) dank ihrer Anpassungsfähigkeit die Volumen über 1000 Atm. mit fast beliebiger Annäherung an die Erfahrung darzustellen vermag.

Tabelle 1.

Äthyläther.

t	0,00°	20,20°	50°
K	3074	2874	2558
A	0,2991	0,3200	0,3540
$v_{p=\infty}$	0,6873	0,6927	0,7000
p_{11} Amagat	1,0000	1,0320	1,0865 (extr.)
0 berechnet	0,9864	1,0127	1,0540
$\Delta \cdot 10^4$	+ 136	+ 193	+ 325
p_{11} Amagat	0,9465	0,9674	0,9995
500 berechnet	0,9446	0,9649	0,9961
$\Delta \cdot 10^4$	+ 19	+ 25	+ 34
p_{11} Amagat	0,9130	0,9295	0,9545
1000 berechnet	0,9130	0,9295	0,9545
$\Delta \cdot 10^4$	0	0	0
p_{11} Amagat	0,8885	0,9020	0,9231
1500 berechnet	0,8883	0,9023	0,9231
$\Delta \cdot 10^4$	+ 2	- 3	0
p_{11} Amagat	0,8684	0,8805	0,8988
2000 berechnet	0,8685	0,8806	0,8987
$\Delta \cdot 10^4$	- 1	- 1	+ 1
p_{11} Amagat	0,8522	0,8631	0,8790
2500 berechnet	0,8523	0,8631	0,8790
$\Delta \cdot 10^4$	- 1	0	0
p_{11} Amagat	0,8387	0,8485	0,8629
3000 berechnet	0,8387	0,8485	0,8629
$\Delta \cdot 10^4$	0	0	0

Den Konstanten der Formel (1) darf man folgende bestimmte physikalische Bedeutungen geben: $v_{p=\infty}$ ist das Grenzvolumen bei unendlich hohem Druck, A ist das freie Volumen beim Druck $p=0$, der Ausdruck $A(K/K+p)$ gibt das freie

Volumen beim äußeren Druck p an, und K ist der Teil des inneren Druckes, der durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle bedingt wird.

Man kommt also auf Grund des Verlaufes der Volumen-isothermen zum Resultat, daß sich das Volumen der Flüssigkeiten bei hohen Drucken so ändert, als ob die Molekularanziehung unabhängig vom Volumen ist.

Aus den letzten Äußerungen von van der Waals¹⁾ über die Abhängigkeit seiner Konstanten b vom Volumen ist zu ersehen, daß man auf atomistischem Wege die Frage nach dieser Abhängigkeit bei kleinen Werten des Volumens *nicht* gelöst hat. Damit bleibt auch die Frage nach der Abhängigkeit der Molekularanziehung vom Volumen offen. Daher ist es auch vom Standpunkt der Atomistik angezeigt, zuerst unabhängig von den Vorstellungen von van der Waals die Gesetze der Volumenflächen bei höheren Drucken zu suchen, und dann erst, wenn diese feststehen, diese Gesetze mit denen des Gebietes der van der Waalsschen Gleichung auf Grund atomistischer Theorien zu verbinden.

Schreibt man die Gleichung (1) in der Form:

$$(v_p - v_{p=\infty})(K + p) = A K,$$

so fällt ihre formale Analogie mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz:

$$v p = \text{konst.}$$

in die Augen.

Sowohl die Volumenisoothermen der Flüssigkeiten über 1000 Atm. als auch die Volumenisoothermen idealer Gase sind gleichseitige Hyperbeln, ein Unterschied besteht nur in der Hinsicht, daß für die Volumenisoothermen bei hohen Drucken die Koordinaten der Gasgleichung um $v_{p=\infty}$ und K parallel sich selbst zu verschieben sind. Es gilt also betreffs des freien Volumens $(v_p - v_{p=\infty})$ und betreffs des inneren Druckes $(K + p)$ für das Volumen der Flüssigkeiten ein Gesetz, welches mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz formell identisch ist. Das Volumen idealer Gase ändert sich auf dem Schenkel einer gleichseitigen Hyperbel, dessen Asymptote die v -Achse ist,

1) J. D. van der Waals, Die Zustandsgleichung. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1911.

und das Volumen stark komprimierter Flüssigkeiten ändert sich auf dem Schenkel einer gleichseitigen Hyperbel, dessen Asymptote parallel der p -Achse ist.

Auf die Beziehungen der drei Konstanten $v_{p=\infty}$, A und K zur Temperatur und zum Druck werden wir später näher einzugehen haben.

2. Die Isobaren der Flüssigkeiten.

Aus den Messungen von Amagat folgt, daß die Wärmeausdehnungen für eine konstante Masse bei konstantem Druck, die Werte $d_p v/dT$, um so weniger von der Temperatur abhängen, je höher der betreffende konstante Druck gewählt wird. Bei nicht assoziierten Flüssigkeiten wird der Einfluß der Temperatur auf den Wert von $d_p v/dT$ zwischen 1000 bis 1500 Atm. so gering, daß bei höheren Drucken die Differenzen der Werte $d_p v/dT$ bei verschiedenen Temperaturen die Versuchsfehler nicht mehr übersteigen, man darf also bei Drucken über 1000 Atm. die Ausdehnung normaler Flüssigkeiten als unabhängig von der Temperatur betrachten und die Gültigkeit der Gleichung:

$$\frac{d_p^2 v}{dT^2} = 0$$

annehmen.

Da Amagat nicht die Werte $d_p v/dT$, sondern die Werte $\frac{1}{v} \frac{d_p v}{dT}$ tabelliert hat, die Ausdehnungen also durch die jeweiligen Volumen dividiert hat, so wurden aus seinen Tabellen für die Volumen bei verschiedenen konstanten Drucken und verschiedenen konstanten Temperaturen die Volumenänderungen für Temperatursteigerungen bei konstanten Drucken entnommen und durch die entsprechenden Temperatursteigerungen dividiert. Man erhält in dieser Weise die Werte $d_p v/dT$, bezogen auf eine konstante Masse, welche bei $p = 1$ und $t = 0^\circ$ die Volumeneinheit erfüllt. Um diese Werte auf 1 g zu reduzieren, müßte man dieselben noch durch die Dichte der Flüssigkeit bei $p = 1$ und $t = 0^\circ$ dividieren.

Die Ausdehnungen $d_p v/dT$, bezogen auf dieselbe konstante Masse, die bei $t = 0^\circ$ und $p = 1$ die Volumeneinheit erfüllt, sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Die Wärmeausdehnung bei konstantem Druck.

p in Atm.	Äthyläther		Schwefel- kohlenstoff		Methylalkohol		Äthylalkohol	
	$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$		$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$		$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$		$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$	
	von 0—20°	von 20—50°	von 0—20°	von 20—50°	von 0—23°	von 23—40°	von 0—20°	von 20—40°
1	158	185	116	127	112	112	107	118
500	103	108			88	85	80	85
1000	82	84	76	80	73	73	67	68
1500	67	71	66	70	64	65	61	59
2000	60	61	59	60	57	58	55	55
2500	54	58	55	55	52	53	49	50
3000	48	48	50	50	47	49	46	45

p in Atm.	Propylalkohol		Wasser	
	$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$		$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^6$	
	von 0—25°	von 10—40°	von 0—20°	von 20—50°
1	101	103	84	337
500	74	78	184	360
1000	62	66	265	380
1500	56	57	304	397
2000	51	53	333	406
2500	47	47	360	406
3000	41	45	365	406

Bei Drucken unter 1000 Atm. sind die Wärmeausdehnungen für ein höheres Temperaturintervall durchweg größer als für ein tieferes Temperaturintervall. Mit zunehmendem Druck schwindet aber dieser Unterschied, und die noch bleibenden Differenzen sind nicht größer als die Versuchsfehler, nämlich 2—4 Einheiten der fünften Stelle.

In dieser Beziehung unterscheiden sich die assoziierten Alkohole von den normalen Flüssigkeiten, Äther und CS_2 , nicht, nur das Wasser nimmt eine Ausnahmestellung ein.

Man darf also behaupten, daß mit steigendem Druck die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten sich dem einfachen Grenzesetz nähert, daß die *Isobaren* der Flüssigkeiten *gerade Linien*

werden; bei normalen Flüssigkeiten wird dieses Gebiet schon bei 1000 Atm. und bei Temperaturen 150° über ihren Schmelzkurven erreicht. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Gültigkeitsgebiet zu kleineren Drucken, so daß für unterkühlte Flüssigkeiten, wie auch die Erfahrung am Betol¹⁾ gezeigt hat, die Isobaren für $p = 1$ Atm. gerade Linien werden. Auch die assoziierten Flüssigkeiten fügen sich im allgemeinen dieser Regel, nur das Wasser bildet eine Ausnahme, da bekanntlich beim Schmelzpunkt des Wassers die $d_p v/dT$ -Werte sich ganz abnorm verhalten.

Die Gleichung der Isothermen und die Tatsache, daß die Isobaren bei höheren Drucken gerade Linien sind, genügen aber zur Festlegung der Volumenfläche nicht. Das wird erst durch folgende sich ebenfalls auf die Messungen von Amagat stützende Regel ermöglicht.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei Drucken über 1000 Atm. die geradlinigen Isobaren sämtlich nach einer Geraden hin verlaufen, welche parallel der T -Achse im Abstände $v_{p=\infty}$ von der T -Achse liegt, daß also für die Isobaren die Gleichung:

$$(2) \quad \frac{v_{T,p} - v_{p=\infty}}{T} = \frac{d_p v}{dT} = a_p$$

gilt.

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden für je drei Temperaturen aus den Volumen von Amagat, $v_{T,p}$, und dem Grenzvolumen v_{∞} der Tab. 7 die Werte $v_{T,p} - v_{\infty}/T$ berechnet. Die den Werten $d_p v/dT$ entsprechenden Werte $\Delta v/\Delta T$ wurden für die in der Tab. 3 angegebenen Temperaturintervalle ebenfalls aus den Volumen Amagats berechnet.

Der Mittelwert je zweier $v_p - v_{\infty}/T$ -Werte bei demselben Druck sollte gleich sein der Ausdehnung $\Delta v/\Delta T$, die sich auf das Temperaturintervall der beiden $v_p - v_{\infty}/T$ -Werte bezieht. Da die Δv -Werte sich von $200 \cdot 10^{-4}$ — $100 \cdot 10^{-4}$ ändern, die Volumen Amagats aber mit einem Fehler von $\pm 6 \cdot 10^{-4}$ behaftet sein können, so können die Fehler der Ausdehnungen $\Delta v/\Delta T$ bis auf 10 Proz. ihres Wertes wachsen. Nun ist aus der Tab. 3 zu ersehen, daß von 1000 Atm. an die Differenzen

1) G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 28. p. 31. 1899.

der Werte $v_p - v_\infty/T$ und $\Delta v/\Delta T$ diese Fehlergrenze nicht überschreiten, man darf also behaupten, daß von 1000 Atm. an die Gleichung (2) innerhalb der Fehlergrenzen die Ausdehnungen wiedergibt. Allerdings ist nicht zu leugnen, daß die Ausdehnungen bei Drucken von 1000 Atm. an *durchweg* etwas kleiner sind als die $v_p - v_\infty/T$ -Werte, während man zu erwarten hätte, daß die $\Delta v/\Delta T$ -Werte innerhalb der Versuchsfehler sowohl größer als auch kleiner als die $v_p - v_\infty/T$ -Werte sein sollten. Diese einseitige Abweichung weist darauf hin, daß die Werte des Grenzvolumens, $v_{p=\infty}$, etwas zu klein angenommen worden sind.

Tabelle 3.

Äther. $v_{p=\infty} = 0,6905$.

p	$\frac{v_p - v_\infty}{T} \cdot 10^5$			$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$	
	$t = 0,00^\circ$	$20,20^\circ$	$49,95^\circ$	$0,0-20,2^\circ$	$20,2-49,95^\circ$
1	113,4	116,5	—	162	—
1000	81,5	81,5	81,7	82	83
2000	65,2	64,8	64,5	60	61
3000	54,3	53,9	53,4	49	48

Äthylalkohol. $v_{p=\infty} = 0,7380$.

p	$\frac{v_p - v_\infty}{T} \cdot 10^5$			$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$	
	$t = 0,00^\circ$	$19,80^\circ$	$40,35^\circ$	$0,0-19,8^\circ$	$19,8-40,35^\circ$
1	96,0	96,7	97,8	107	113
1000	71,9	71,6	71,4	67	68
2000	57,6	57,4	57,2	55	55
3000	47,6	47,5	47,3	46	45

Methylalkohol. $v_{p=\infty} = 0,7255$.

p	$\frac{v_p - v_\infty}{T} \cdot 10^5$			$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$	
	$t = 0,00^\circ$	$23,85^\circ$	$39,05^\circ$	$0,0-23,8^\circ$	$23,8-39,0^\circ$
1	100,6	101,5	102,0	112	105
1000	75,8	75,6	75,5	73	69
2000	61,1	60,8	60,7	57	54
3000	50,7	50,4	50,3	47	46

Schwefelkohlenstoff. $\epsilon_p = \infty = 0,7246$.

p	$\frac{v_p - v_\infty}{T} \cdot 10^5$			$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 10^5$	
	$t = 0,00^\circ$	$19,35^\circ$	$49,15^\circ$	$0,0-19,35^\circ$	$19,3-49,1^\circ$
1	100,9	101,9	104,2	116	127
1000	79,5	79,8	79,3	76	80
2000	65,9	65,5	65,1	59	61
3000	55,8	55,3	54,9	50	51

Auch in anderer Weise kann das Gesetz (2) an der Erfahrung geprüft werden, und zwar in der Art, daß man von einer Bestimmung des Grenzvolumens unabhängig wird. Schreibt man die Gleichung (2) für zwei Drucke p_1 und p_2 hin, so ergibt sich:

$$(3) \quad \frac{v_{p_1} - v_{p_2}}{T} = \left(\frac{d_p v}{dT} \right)_{p_1} - \left(\frac{d_p v}{dT} \right)_{p_2}.$$

Es soll also die Differenz zweier Volumen bei verschiedenen Drucken, dividiert durch die ihnen entsprechende absolute Temperatur, gleich sein der Differenz der Ausdehnungen bei jenen Drucken, oder es soll für die Differentialquotienten die Gleichung:

$$(4) \quad \frac{d_T v}{dp} = T \frac{d^2 v}{dT dp}$$

gelten.

Rechnet man das Beobachtungsmaterial von Amagat für Druckintervalle von 500 zu 500 Atm. und für die von Amagat gegebenen Temperaturintervalle nach der Formel:

$$T = \frac{(v_{p_1} - v_{p_2}) \frac{t_2 + t_1}{2}}{\frac{(v_{t_2} - v_{t_1})_{p_1}}{t_2 - t_1} - \frac{(v_{t_2} - v_{t_1})_{p_2}}{t_2 - t_1}}$$

durch, so erhält man die in der Tab. 4 zusammengestellten Resultate. T gegeben. entspricht der Temperatur $t_1 + t_2/2$, T ber. ist aus der Formel abgeleitet, T_m sind die Mittel der für die verschiedenen Druckintervalle berechneten T -Werte.

So vorzüglich auch die Bestimmungen von Amagat sind, so können doch nur brauchbare Werte für die Ausdehnungen erhalten werden, wenn man für die von Amagat gemessenen

Temperaturintervalle die Mittel nimmt. Da die Summe der Differenzen T gegeben. T ber., dividiert durch die Anzahl der Fälle den geringen Betrag von $-35\frac{0}{8}$, also die Abweichung von -4° ergibt, so darf man wohl behaupten, daß die Gleichungen (3) oder (4) durch die vorliegende Erfahrung bestätigt werden.

Tabelle 4.

	Druckintervall	T ber.	T_m	T gegeben.	Δ
Äther	2000—3000	340			
	2000—2500	252	295	298	+ 3
	2500—3000	294			
Äthylalkohol . .	2000—2500	351	328	293	- 35
	2500—3000	306			
Äthylchlorid . .	1500—2000	242		278}	+ 21
	2000—2500	279		295}	
Äthylbromid . .	1500—2000	308	296	299	+ 3
	2000—2500	284			
Äthyljodid . . .	1500—2000	289			
	2000—2500	490	344	300	- 44
	2500—3000	300			
Aceton	1500—2000	274	290	290	0
	2000—2500	306			
Phosphorchlorür	1500—2000	244			
	2000—2500	383	307	299	- 8
	2500—3000	244			
Schwefelkohlenstoff	1500—2000	208			
	2000—2500	307	270	295	+ 25
	2500—3000	292			

Durch die Gleichungen (1) und (2) sind die Volumenflächen der Flüssigkeiten bei Drucken, die größer sind als die einer gewissen p T -Linie, festgelegt. Dieses Stück der Volumenfläche kann mit Hilfe nur einer gegebenen Isotherme in folgender Weise konstruiert werden. Läßt man eine Gerade auf der gegebenen Isotherme und einer anderen Geraden gleiten, und zwar so, daß die sich bewegende Gerade bei ihrer Bewegung immer parallel der v T -Ebene bleibt, so erhält man

das betreffende Stück der Volumenfläche. Die andere Gerade liegt in der vp -Ebene bei der Temperatur $T=0$ und verläuft im konstanten Abstände $v_{p=\infty}$ von der p -Achse.

Man kann ferner beweisen, wenn die Volumenfläche in der beschriebenen Weise entstanden ist, daß dann Ebenen, welche senkrecht zur v -Achse durch die Volumenfläche gelegt werden, diese in geraden Linien schneiden müssen. Wir wollen aber, bevor wir hierauf eingehen, prüfen, was man empirisch betreffs dieser Schnitte der Volumenfläche, der isometrischen Linien, festgestellt hat.

3. Die isometrischen Linien der Flüssigkeiten.

C. Barus¹⁾ hat sich auf Messung je einer isometrischen Linie für Äther, Alkohol, Thymol, Diphenylamin und Paratoluidin beschränkt und gezeigt, daß beim Äther, Alkohol und Thymol die isometrischen Linien, welche von 17° und 30 Atm. zum Zustandspunkte bei etwa 220° und 1600 Atm. verlaufen, geradlinig sind, und daß dasselbe auch für die isometrischen Linien des Diphenylamins und Paratoluidins, die von 68° und 400 Atm. nach dem Zustandspunkte bei etwa 170° und 1200 Atm. verlaufen, gilt.

Amagat (l. c. p. 538) hat der Verallgemeinerung von Barus, daß die isometrischen Kurven von Flüssigkeiten auch bei höheren Drucken Gerade sind, nicht ganz beigestimmt, er meint, daß die isometrischen Linien vom geradlinigen Verlauf Abweichungen aufweisen, die etwas größer sind als die Versuchsfehler, und weist darauf hin, daß seine $(dp/dT)_v$ -Werte beim Äther mit steigenden Temperaturen ein wenig ab- und beim Alkohol sehr wenig zunehmen. Untersucht man aber die Resultate von Amagat genauer, so findet man, daß die geringen Abweichungen vom geradlinigen Verlauf seiner isometrischen Linien durchweg die Versuchsfehler nicht überschreiten.

Amagat hat für Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff die Volumen bei mehr als zwei Temperaturen bis zu 3000 Atm. gemessen und für Temperaturintervalle von 10 zu 10° die dp/dt -Werte bei konstantem Volumen

1) C. Barus, Phil. Mag. (5) 30. p. 338. 1890.

Tabelle 5.
Äthyläther. Amagat Tab. 61.

v	p bei $t = 0^\circ$	p bei $t = 49,95^\circ$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{dp}{dt}$ 0° bis $10,8^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $10,8^\circ$ bis $20,2^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $20,2^\circ$ bis $30,3^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $30,3^\circ$ bis $40,4^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $40,4^\circ$ bis $49,9^\circ$	Mittel $\frac{dp}{dt}$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ 0° bis $10,8^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $10,8^\circ$ bis $20,2^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $20,2^\circ$ bis $30,3^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $30,3^\circ$ bis $40,4^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $40,4^\circ$ bis $49,9^\circ$
1,00	1	496	9,92	10,1	10,1	9,8	9,7	9,8	9,90	+0,2	+0,2	-0,1	-0,2	-0,1
0,98	155	689	10,69	10,8	10,7	10,8	10,5	10,5	10,66	+0,14	+0,04	+0,14	-0,16	-0,16
0,96	345	928	11,67	11,8	11,8	11,9	11,1	11,7	11,66	+0,14	+0,14	+0,24	-0,56	+0,04
0,94	586	1214	12,57	12,5	13,2	12,8	12,4	12,2	12,62	-0,12	-0,12	+0,18	-0,22	-0,22
0,92	880	1559	13,59	13,9	13,2	13,0	13,8	13,8	13,54	+0,36	-0,34	-0,54	+0,26	+0,26
0,90	1248	1974	14,53	14,6	14,4	14,5	14,6	14,8	14,58	+0,02	-0,18	-0,08	+0,02	+0,22
0,88	1698	2472	15,49	15,4	15,7	16,2	14,7	14,9	15,98	+0,02	+0,32	+0,32	-0,68	-0,48
0,86	2250	3097	16,95	17,6	17,0	16,3	16,9	16,8	16,92	+0,68	+0,08	-0,62	-0,02	-0,12

Äthylalkohol. Amagat Tab. 61.

v	p bei $t = 0^\circ$	p bei $t = 40,35^\circ$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,6^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $9,6^\circ$ bis $18,9^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $18,9^\circ$ bis $30,6^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $30,6^\circ$ bis $40,3^\circ$	Mittel $\frac{dp}{dt}$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,6^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $9,6^\circ$ bis $18,9^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $18,9^\circ$ bis $30,6^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $30,6^\circ$ bis $40,3^\circ$
1,000	1	442	10,93	11,1	10,4	10,7	11,3	10,87	+0,28	-0,47	-0,17	+0,43
0,985	172	631	11,88	11,4	11,1	11,5	11,5	11,37	+0,08	-0,27	+0,13	+0,13
0,970	373	858	12,02	11,6	12,2	12,2	12,2	12,05	-0,45	+0,15	+0,15	+0,15
0,955	610	1120	12,64	12,6	13,0	12,9	13,0	12,88	-0,28	+0,12	+0,02	+0,12
0,940	886	1498	13,68	13,3	13,4	13,6	13,1	13,35	-0,05	+0,05	+0,25	-0,25
0,920	1317	1930	15,19	15,8	15,3	14,8	15,0	15,22	+0,58	+0,08	-0,42	-0,22
0,910	1579	2209	15,61	15,6	15,7	15,8	15,3	15,60	0,00	+0,40	+0,20	-0,30
0,890	2177	2884	17,27	17,2	16,8	16,8	17,6	17,10	+0,10	-0,30	-0,30	+0,50

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Methylalkohol. Amagat Tab. 62.

v konst.	p bei $t = 0^\circ$	p bei $t = 39,05^\circ$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,2^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $9,2^\circ$ bis $23,8^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $23,8^\circ$ bis $39,1^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ Mittel	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,2^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $9,2^\circ$ bis $23,8^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ Mittel
1,00		427	10,91	11,2	10,9	10,9	11,00	+0,20	-0,10	-0,10
0,98	266	747	12,32	12,3	12,2	12,0	12,16	+0,14	+0,04	-0,16
0,96	506	1018	13,11	13,3	13,0	13,2	13,16	+0,14	-0,16	+0,04
0,94	854	1404	14,08	14,6	14,1	14,0	14,23	+0,37	-0,13	-0,23
0,92	1273	1867	15,21	15,0	15,4	15,5	15,30	-0,30	+0,10	+0,20
0,90	1775	2419	16,49	16,9	16,5	16,2	16,53	+0,37	-0,03	-0,33
0,88	2397	3096	17,90	17,6	17,7		17,65	-0,05	+0,05	

Schwefelkohlenstoff. Amagat Tab. 62.

v konst.	p bei $t = 0^\circ$	p bei $t = 49,15^\circ$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,1^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $9,1^\circ$ bis $19,3^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $19,3^\circ$ bis $29,9^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ $29,9^\circ$ bis $41,2^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ Mittel	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ 0° bis $9,1^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $9,1^\circ$ bis $19,3^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $19,3^\circ$ bis $29,9^\circ$	$\frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt}$ $29,9^\circ$ bis $41,2^\circ$	$\frac{dp}{dt}$ Mittel
0,99	134	830	14,16	14,2	14,1	14,6	11,1	13,9	+0,02	-0,08	+0,42	-0,08	-0,38
0,97	451	1192	15,08	14,5	15,4	15,3	15,2	15,2	-0,62	+0,28	+0,18	+0,08	+0,08
0,95	824	1617	16,13	15,7	16,3	16,2	16,3	16,0	-0,40	+0,20	+0,10	+0,20	-0,10
0,93	1278	2116	17,09	16,8	17,2	17,4	16,5	17,2	-0,22	+0,18	+0,38	-0,52	+0,18
0,91	1833	2709	17,82	18,3	17,8	17,9	17,7	17,2	+0,52	+0,02	+0,12	-0,08	-0,58

angegeben. Diese Werte sind in der Tab. 5 verzeichnet. Ferner sind für jedes konstante Volumen die Drucke für die tiefste und höchste Temperatur aus Amagats Volumenflächen ermittelt worden und aus diesen Werten die entsprechenden Quotienten $\Delta p / \Delta t$ bei konstantem Volumen berechnet worden.

Diese Quotienten stimmen mit den Mitteln der von Amagat angegebenen dp/dt -Werte naturgemäß sehr viel besser überein als die dp/dt -Werte untereinander. Nun ist aus den Differenzen $dp/dt - dp/dt$ -Mittel zu ersehen, daß ein regelmäßiger Gang dieser Differenzen im allgemeinen nicht zu konstatieren ist, und daß außerdem diese Differenzen erheblich größer sind als die Differenzen der Werte $\Delta p / \Delta t$ und der Mittel aus den Werten dp/dt von Amagat.

Man darf also auf Grund dieser Zusammenstellung behaupten, daß innerhalb der geringen Fehlergrenzen von etwa ± 3 Atm. und $\pm 0,05^\circ$ die isometrischen Linien auch bei hohem Drucke geradlinig verlaufen.

Wie aus der Tab. 5 ersichtlich, bleibt das Gesetz der geraden isometrischen Linien für Flüssigkeiten bei erheblich kleineren Drucken gültig als die Gesetze der Gleichungen (1) und (2).

Bei kleineren Drucken liegen, wie wir sahen, die wirklichen Volumenflächen über den durch die Gleichungen (1) und (2) bestimmten Volumenflächen. Da die isometrischen Linien auch in dem Gebiete kleinerer Drucke gerade Linien sind, so muß für die Abweichungen der wirklichen Volumenflächen Δv bei kleineren Drucken die Beziehung

$$\frac{\Delta v}{\Delta p} = - \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v$$

gelten.

Eine genauere Begrenzung des Gebietes, für welches die isometrischen Linien gerade sind, läßt sich wohl zurzeit nicht durchführen. Dieses Gesetz gilt aber sowohl für sehr große Volumen als auch für solche, die sich dem Grenzvolumen bei $p = \infty$ nähern. Für das Zwischengebiet sind auch bei sonst normalen Stoffen, wie für das Isopentan durch S. Young¹⁾,

1) S. Young, Proc. Phys. Soc. 50. p. 602. 1894/1895.

Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der isometrischen Linien für größere Temperaturintervalle festgestellt worden.

Jedenfalls ist direkt an der Erfahrung gezeigt worden, daß bei höheren Drucken im Gebiet, in dem die Gleichungen (1) und (2) gelten, die isometrischen Linien Gerade sind, daß also die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei konstantem Volumen durch die Gleichung

$$(5) \quad p_2 - p_1 = B(T_2 - T_1)$$

dargestellt werden kann, oder daß der Quotient $(dp/dT)_v$ für ein gegebenes Volumen einen konstanten Wert hat, der gleich der Konstante B ist. Die vorliegenden Messungen, und hier handelt es sich hauptsächlich um die von Amagat, lassen dieses Ergebnis als gesichert erscheinen.

4. Die Konstanten der Volumenfläche.

An der Erfahrung konnte gezeigt werden, daß die drei Hauptschnitte durch die Volumflächen der Flüssigkeiten, ausgenommen die des Wassers, durch Gleichungen folgender Form dargestellt werden.

Für die Isothermen gilt:

$$(a) \quad (v - v_{p=\infty})(K + p) = A K,$$

für die Isobaren gilt:

$$(b) \quad (v - v_{p=\infty}) = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot T = a_p T,$$

und für die isometrischen Linien gilt die Gleichung:

$$(c) \quad p = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v (T - T_{p=0}) = B(T - T_{p=0}).$$

Die Schnittkurven der Volumenfläche mit Ebenen parallel der vp -Ebene sind also gleichschenkelige Hyperbeln, deren Asymptoten parallel der v - und p -Achse verlaufen und durch die Gleichungen $p = -K$ und $v = v_{p=\infty}$ bestimmt wurden. Die Schnittlinien der Volumenfläche mit Ebenen parallel der vT -Ebene, die Isobaren, und die Schnittlinien mit Ebenen parallel der pT -Ebene, die isometrischen Linien, sind Gerade. Eine solche Fläche nennt man ein hyperbolisches Paraboloid. Diese Fläche kann man sich in dreifacher Weise entstanden denken: 1. durch Gleiten einer Geraden c , Fig. 1, auf einer

gleichschenkeligen Hyperbel und einer Geraden f im Abstände $v_{p=\infty}$ parallel der p -Achse in der vp -Ebene, wobei die Gerade während ihres Gleitens parallel der vT -Ebene verbleibt, 2. durch Gleiten einer Geraden b , auf der festliegenden Geraden c und einer im Abstände K parallel der v -Achse in der p - v -Ebene verlaufenden Geraden d ; die Gerade b verbleibt

Fig. 1.

also während ihrer Bewegung parallel der pT -Ebene und erzeugt die isometrischen Linien; 3. kann man sich auch die isometrische Gerade b festliegend denken und die Gerade c , welche die Gerade b und die Gerade f berührt, gleiten lassen in der Weise, daß die Gerade c beständig parallel der vT -Ebene verläuft.

Die auf diesen drei Wegen entstandenen Flächen sind miteinander identisch.

Die Gleichung der Volumenfläche selbst ist:

$$(6) \quad (v - v_{p=\infty})(K + p) = CT,$$

da sich aus dieser Gleichung die der drei Hauptschnitte ergeben.

Auf die Bedeutung der drei Konstanten: $v_{p=\infty}$, C und K haben wir im folgenden näher einzugehen und zu zeigen, daß diese Konstanten vom Druck und von der Temperatur für die

untersuchten Flüssigkeiten unabhängig sind, daß sie also sich nur mit der Natur der Flüssigkeiten ändern.

Die Konstante $v_{p=\infty}$, das Grenzvolumen der Flüssigkeiten bei unendlich hohem Druck, muß schon deshalb als unabhängig von der Temperatur betrachtet werden, weil die vorliegende Erfahrung nicht zuläßt, auf ein Ansteigen von $v_{p=\infty}$ mit der Temperatur zu schließen. Die Gleichung der Volumenfläche verlangt aber ferner, daß auch die Gleichung:

$$v_{p=\infty} = v_{T=0}$$

gilt. Diese Beziehung würde aber zur Folge haben, daß ein isotroper Körper bei $T=0$ inkompressibel sein müßte. Mit dieser Folgerung ist aber die aus Amagats Versuchsergebnissen abgeleitete Tatsache, daß die den inneren Druck bedeutende Konstante K von der Temperatur unabhängig ist, nicht zu vereinigen. Denn wenn der isotrope Stoff bei $T=0$ inkompressibel wäre, so müßte K mit abnehmender Temperatur wachsen und bei $T=0$ müßte K unendlich groß werden. Daher und auch aus anderen Gründen, auf die wir später einzugehen haben, ist es notwendig, daß bei sehr tiefen Temperaturen die reale Volumenfläche etwas über der durch die Gleichung (6) bestimmte Volumenfläche liegt.

Für die Konstante C gilt die Beziehung

$$(7) \quad C = K \frac{A}{T},$$

da A aber proportional der Temperatur wächst, so ist C unabhängig von der Temperatur.

A ist das freie Volumen $v_{p=0} - v_{p=\infty}$ beim Drucke $p=0$. Hierzu ist zu bemerken, daß bei kleinen Drucken die Beziehungen:

$$(8) \quad \left(\frac{dv}{dT} \right)_{p=0} = \frac{A}{T} = a_{p=0},$$

wenn unter $(dv/dT)_{p=0}$ die reale Ausdehnung der Flüssigkeit verstanden wird, nicht mehr zu gelten brauchen. Die Konstante A hat dann keine reale Bedeutung, sie gibt dann nur das Volumen der Flüssigkeit für den Fall an, daß sich dasselbe bei kleinen Drucken so ändern würde, wie es bei höheren Drucken wirklich, nämlich entsprechend der Gleichung (6), zu-

trifft. Es scheint, daß bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes die Beziehung (8) auch beim Druck $p = 0$ gilt, und daß der wirkliche Wert von $(dv/dT)_{p=0}$ um so mehr von dem durch die Gleichung (8) geforderten abweicht, je weiter sich die Temperatur der Flüssigkeit von der ihres Schmelzpunktes entfernt.

Für die Wärmeausdehnungen bei verschiedenen Drucken gilt die Gleichung:

$$(9) \quad \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = \alpha_p = \alpha_{p=0} \frac{K}{K + p}.$$

Diese Gleichung kann leicht aus den Gleichungen (6) und (b) abgeleitet werden. Betreffs der Realität dieser Beziehung gilt das über die Gleichung (8) Gesagte.

Aus der Entstehung der Volumenfläche folgt, daß die Konstante K unabhängig von der Temperatur ist. Hierauf haben wir näher einzugehen.

Wie wir im § 1 gesehen haben, ist die Ermittlung von K aus den Isothermen nicht ohne Willkür auszuführen, und da der Wert von K von Einfluß auf die beiden anderen Konstanten A und $v_{p=\infty}$ ist, so ist für die Frage nach der Gestalt der Volumenfläche eine Methode zur Ermittlung von K , welche frei von jeder Willkür ist, von grundlegender Bedeutung. Die Aufgabe der willkürfreien Ermittlung von K wird durch eine Beziehung von K zur Konstanten B der isometrischen Geraden gelöst. Diese Beziehung ergibt sich auf folgendem Wege.

Aus der Gleichung der Volumenfläche (6) ergibt sich die Beziehung von p zu T bei konstantem Volumen zu

$$p = \left(\frac{C}{v_p - v_{p=\infty}} \right)_{v=\text{konst.}} \cdot T - K.$$

Andererseits gilt für die isometrischen Linien die Gleichung:

$$p = BT - BT_{p=0}.$$

Sollen die isometrischen Linien auf der Volumenfläche Gerade sein und soll außerdem die Gleichung der Volumenfläche bestehen, so müssen beide Gleichungen gelten. Das kann aber nur dann der Fall sein, wenn in den beiden Gleichungen die von T freien Glieder und die Koeffizienten von T einander gleich sind.

Es folgen also die Gleichungen:

$$(10) \quad B \cdot T_{p=0} = K$$

und

$$(11) \quad B = \frac{C}{v_p - v_{p=\infty}}.$$

Die geometrische Deutung der Gleichung (10) ist sofort zu übersehen, wenn man in sie für B den Wert $(dp/dT)_v$ einsetzt, man erhält dann:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{K}{T_{p=0}}.$$

Mittels der Gleichung (10) läßt sich aus der Richtung der Projektion der isometrischen Geraden auf die pT -Ebene, aus dem Werte $B = (dp/dT)_v$, und der Temperatur, bei der die Projektion der isometrischen Linie auf der pT -Ebene die T -Achse schneidet, die Konstante K frei von jeder Willkür berechnen.

Aus den Gleichungen (10) und (11) erhält man ferner für die isometrischen Geraden nach Eliminierung von B eine Gleichung von geometrisch anschaulicher Bedeutung.

Führt man für C den Wert $K(A/T)$ und für $v - v_{p=\infty}$ den Wert $AK/K + p$ in die Gleichung (11) ein, so erhält man:

$$B = \frac{K + p}{T},$$

und setzt man diesen Wert von B in die Gleichung (10) ein, so ergibt sich;

$$(12) \quad \frac{T}{T_{p=0}} = \frac{K + p}{K}.$$

Interpretiert man diese Beziehung geometrisch, so ersieht man, daß die Projektionen der isometrischen Geraden auf die pT -Ebene sich alle in einem Punkte D , Fig. 2, welcher auf der nach negativen p -Werten hin verlängerten p -Achse im Abstände K von $p = 0$ liegt, schneiden müssen.

Um das einzusehen, denken wir uns die Volumenfläche nach dem zweiten Verfahren erzeugt.

Da die isometrischen Geraden durch die Bewegung einer Geraden, welche die Geraden d und c berührt, Fig. 1, erzeugt werden und die Gerade d senkrecht zur p -Achse steht und

im Abstände K parallel der v -Achse verläuft, so müssen die Projektionen der isometrischen Geraden die p -Achse in ein und demselben Punkte D , dessen Abstand vom Punkte $p = 0$ gleich K ist, schneiden.

Mit abnehmendem konstanten Volumen nehmen die $T_{p=0}$ -Werte, der Schnittpunkte der Geraden b_1, b_2 usw. mit der

Fig. 2.

T -Achse ab und die Werte $(dp/dT)_v$ wachsen. Wird schließlich das Volumen gleich dem Grenzvolumen bei $T = 0$, so würde die Projektion der isometrischen Geraden mit der p -Achse zusammenfallen, da für unsere Volumenfläche $v_{T=0} = v_{p=\infty}$ ist.

Dieses Resultat kann mit der allgemein geltenden Formel:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = - \frac{\frac{d_p v}{dT}}{dp}$$

nur dann in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, daß bei $T = 0$ $d_T v / dp = 0$ ist, und daß bei $T = 0$ $d_p v / dT$ einen endlichen Wert hat.

Der Inkompressibilität amorpher Stoffe bei $T = 0$ würden die für unsere Volumenfläche geltenden Gleichungen entsprechen. Nun lehren aber die Messungen von Hrn. Dr. F. Körber¹⁾, daß, der Extrapolation nach zu urteilen, $v_{T=0} > v_{p=\infty}$ ist, daß also auch bei $T = 0$ die amorphen Stoffe nicht inkompressibel sind. Die wirklichen Volumenflächen müssen also bei sehr tiefen Temperaturen für kleine Drucke über unserer Volumenfläche liegen.

1) Vgl. folgende Abhandlung.

Wenn $d_p v/dT$ bei $T = 0$ Null werden sollte, dann würde, da $d_T v/dp$ bei $T = 0$ den Messungen von Hrn. Dr. F. Körber nach zu urteilen einen endlichen Wert hat,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{v_{T=0}} = 0.$$

Wir wenden uns nun zur Prüfung der Gleichung (10) an der Erfahrung. Sollte die Beziehung $B \cdot T_{p=1} = K + 1$, was ja zu erwarten ist, gelten, so ist die Möglichkeit gegeben, K aus zwei Punkten der Volumenfläche gleichen Volumens, die in das Gebiet der Gültigkeit unserer Volumenformel fallen, ohne jede Willkür zu ermitteln. Ist dann ferner für eine der Isothermen, die durch einen der beiden Punkte geht, noch ein zweiter Punkt bekannt, so kann mit Hilfe zweier Punkte einer Isotherme zuerst $v_{p=\infty}$ und dann auch A berechnet werden. Damit sind dann alle Konstanten der Gleichung der Volumenfläche bestimmt und auch die der drei Hauptschnittkurven sind auf Grund der gegenseitigen Beziehungen der Konstanten untereinander leicht anzugeben. Es würde schließlich nur darauf ankommen, das Zustandsfeld, für welches unsere Volumenfläche gilt, genauer zu begrenzen.

Im folgenden beschränken wir uns auf die von Amagat eingehender untersuchten vier Flüssigkeiten: Äther, Äthyl- und Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, da das sich abnorm verhaltende Wasser hier nicht in Frage kommt und für die anderen Flüssigkeiten Amagat eine nicht genügende Anzahl von Isothermen festgelegt hat, um die $(dp/dT)_v$ -Werte mit einer für die Prüfung genügenden Genauigkeit zu ermitteln.

In der Tab. 6 sind für die genannten vier Flüssigkeiten die Werte des konstanten Volumens, auf die sich die Werte $B = (dp/dT)$ beziehen, zusammengestellt, diese Werte sind die Mittel aus den von Amagat angegebenen dp/dt -Werten der Tab. 5.

Die Isobaren des Druckes $p = 1$ Atm. der vier Flüssigkeiten sind von Hrn. Dr. F. Körber von 0° bis etwa -140° bestimmt worden. Aus diesen Messungen wurden die Temperaturen interpoliert, bei denen die Flüssigkeiten das konstante Volumen v beim Druck $p = 1$ Atm. erfüllen. Die Produkte:

$B \cdot T_{p=1} = K + 1$ sollten vom Volumen unabhängig sein, was in der Tat im allgemeinen zutrifft.

Tabelle 6.

Äthyläther.

v	1,00	0,98	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88	0,86
$T_{p=1}$	273	258,8	244,2	228,8	212,6	195,6	177,5	158,4
B	9,90	10,66	11,66	12,62	13,54	14,58	15,38	16,92
$B \cdot T_{p=1}$	2703	2759	2847	2887	2879	2852	2730	2680

Äthylalkohol.

v	1,000	0,985	0,970	0,955	0,940	0,920	0,910	0,890
$T_{p=1}$	273	257,8	242,7	227,2	211,5	190,3	179,5	157,6
B	10,87	11,37	12,05	12,88	13,35	15,22	15,60	17,10
$B \cdot T_{p=1}$	2967	2930	2925	2926	2823	2896	2800	2695

Methylalkohol.

v	1,00	0,98	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88
$T_{p=1}$	273	254,9	236,5	217,9	198,9	179,5	160,1
B	11,00	12,16	13,16	14,23	15,30	16,53	17,65
$B \cdot T_{p=1}$	3003	3100	3112	3030	3043	2967	2826

Schwefelkohlenstoff.

v	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89
$T_{p=1}$	263,6	244,4	224,7	204,2	183,0	161,0
B	14,18	15,12	16,10	17,02	17,78	19,65
$B \cdot T_{p=1}$	3738	3695	3639	3476	3254	3164

Man sieht, daß diese Produkte beim Äther mit abnehmendem Volumen ein wenig zunehmen und dann abnehmen. Das Mittel der Abweichungen vom Mittel (2793) beträgt 73 oder 2,5 Proz. Beim Äthylalkohol schwanken die Produkte $B \cdot T_{p=1}$ vom Volumen 1,0 bis 0,92 um das Mittel 2912 und nehmen dann mit abnehmendem Volumen deutlich ab. Das Mittel der Differenzen gegen den Mittelwert beträgt hier 34 oder 1,2 Proz. Beim Methylalkohol findet man ganz Analoges. Das Mittel aus den Produkten bis $v = 0,9$ beträgt 3051 und die mittlere Differenz 37 oder 1,2 Proz. Beim Schwefelkohlenstoff ist wiederum eine schwache Abnahme der Produkte mit abnehmendem Volumen zu konstatieren. Das Mittel der ersten drei Produkte beträgt 3692, die mittlere Differenz 34 oder 0,9 Proz.

Über die regelmäßig bei sehr kleinen Werten von $T_{p=1}$ auftretende Abnahme des Produktes $B \cdot T_{p=1}$ ist in der folgenden Arbeit von Hrn. F. Körber p. 1030 nachzulesen.

5. Die berechneten und die von Amagat festgelegten Volumenflächen.

Wir wollen nun den Vergleich zwischen Rechnung und Erfahrung in der Weise durchführen, daß wir mit einem Minimum von Bestimmungsstücken, die den Messungen zu entlehnen sind, eine Reihe von Volumen berechnen und dieselben mit den Werten Amagats vergleichen.

Wenn die Konstante K mittels der Gleichung (10) willkürlos bestimmt ist, so braucht man nur zwei Volumen einer Isotherme zu kennen, um die Volumen für ein weites Zustandsfeld berechnen zu können. Zur genaueren Bestimmung von $v_{p=\infty}$ und damit auch von A würde man sich natürlich nicht mit einem Minimum von Bestimmungsstücken zu begnügen haben, sondern etwa in der Weise die Rechnung auszuführen haben, wie es Hr. Dr. Körber in der folgenden Arbeit ausgeführt hat.

In der Tab. 7 findet man die Mittel der aus der Tab. 6 entnommenen Konstanten K . Mit diesen und den Volumen bei 0° für 1000, 2000 und 3000 Atm. wurden zwei Werte der Konstanten $v_{p=\infty}$ aus der Formel

$$\frac{v_2(K + p_2) - v_1(K + p_1)}{p_2 - p_1} = v_{p=\infty}$$

berechnet. Das Mittel dieser beiden $v_{p=\infty}$ -Werte findet man in der Tab. 7. Aus der Formel

$$A = (v_p - v_{p=\infty}) \frac{K + p}{K}$$

wurden dann für 1000, 2000 und 3000 Atm. drei A -Werte für 0° ermittelt. Die Mittel dieser Werte sind wieder in der Tab. 7 zu finden. Für die anderen Temperaturen wurden die A -Werte nach der Proportion $A_{t=0} : A_t = 273 : 273 + t^\circ$ aus dem A -Wert für $t = 0^\circ$ ermittelt, und schließlich nach der Gleichung

$$v = v_{p=\infty} + \frac{A K}{K + p}$$

die Volumen für die Drucke p der Tab. 7 berechnet. Die

Differenzen: Volumen beobachtet von Amagat minus berechnetem Volumen sind in den Spalten $\Delta v \cdot 10^4$ tabelliert worden.

Man ersieht, daß die berechneten v -Werte für den Druck $p = 1$ fast durchweg kleiner sind als die beobachteten Volumen, ferner ersieht man, daß diese Abweichungen mit wachsender Temperatur erheblich zunehmen und daß sie sich von 20° an auch bei 500 Atm. geltend zu machen beginnen. Die wahre Volumenfläche überlagert also bei kleinen Drucken die berechnete Volumenfläche, und zwar über einem Streifen der pT -Ebene, der mit wachsender Temperatur allmählich breiter wird. Bei Drucken, die größer sind als die der pT -Kurve, welche diesen Streifen begrenzt, übersteigen aber die Differenzen der beobachteten und berechneten Volumen wahrscheinlich nicht die Fehlergrenzen Amagats. Leider hat Amagat über die Größe seiner Fehler sich nicht geäußert, auch hat er direkte Beobachtungen wahrscheinlich nicht angegeben. Daher muß man bei der Schätzung der Fehler Amagats auf eigene Erfahrungen zurückgreifen. Bei solchen Bestimmungen ist nur bei großer Sorgfalt die Vermeidung von Fehlern über ± 3 Atm. und $\pm 0,1^\circ$ möglich, diesen Fehlern entsprechen Fehler des Volumens von 0,0003—0,0006. Aus den Tabellen von Amagat ist aber ersichtlich, daß die Differenzen der Volumen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen sich in einer Weise ändern, welche es wahrscheinlich macht, daß der mittlere Fehler des Volumens den geschätzten ein wenig übersteigt.

Tabelle 7.

Äthylalkohol $K = 2911$ $v_{p=\infty} = 0,7380$.

p in Atm.	Isotherme bei $0,0^\circ$ $A = 0,2644$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $19,80^\circ$ $A = 0,2836$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $40,35^\circ$ $A = 0,3035$	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	— 23	1,0213	— 2	1,0446	+ 32
500	0,9616	— 20	0,9775	— 25	0,9950	— 20
1000	0,9344	— 4	0,9477	— 14	0,9818	— 21
1500	0,9130	+ 5	0,9250	— 1	0,9372	— 6
2000	0,8954	+ 7	0,9062	+ 1	0,9174	— 5
2500	0,8806	+ 4	0,8904	— 1	0,9006	— 7
3000	0,8679	— 3	0,8771	— 2	0,8863	— 12
		5		4		10

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Methylalkohol. $K = 3050$ $v_{p=\infty} = 0,7255$.

p in Atm.	Isotherme bei $0,0^\circ$ $A = 0,2752$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $23,85^\circ$ $A = 0,2922$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $39,05^\circ$ $A = 0,3146$	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	- 6	1,0268	+ 22	1,0438	+ 38
500	0,9604	- 15	0,9813	- 13	0,9943	- 15
1000	0,9324	- 3	0,9499	- 10	0,9610	- 14
1500	0,9105	+ 5	0,9257	- 4	0,9356	- 8
2000	0,8923	+ 6	0,9060	- 2	0,9148	- 7
2500	0,8769	+ 2	0,8893	- 6	0,8974	- 10
3000	0,8640	- 2	0,8752	- 12	0,8827	- 14
		4		7		10

Schwefelkohlenstoff. $K = 3691$ $v_{p=\infty} = 0,7246$.

p in Atm.	Isotherme bei $0,0^\circ$ $A = 0,2764$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $19,35^\circ$ $A = 0,2960$	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	- 9	1,0225	+ 20
500	0,9672	- 8	0,9840	+ 7
1000	0,9417	- 4	0,9564	- 11
1500	0,9215	+ 4	0,9343	- 8
2000	0,9046	+ 7	0,9160	- 6
2500	0,8897	+ 3	0,9003	- 8
3000	0,8768	- 3	0,8864	- 19
		4		10

p in Atm.	Isotherme bei $41,25^\circ$ $A = 0,3182$	$\Delta v \cdot 10^4$	Isotherme bei $49,15^\circ$ $A = 0,3262$	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0500	+ 73	1,0605	+ 172
500	1,0050	+ 2		
1000	0,9738	- 11	0,9802	+ 48
1500	0,9495	- 13	0,9551	+ 41
2000	0,9293	- 16	0,9343	+ 30
2500	0,9122	- 21	0,9167	+ 21
3000	0,8977	- 24	0,9015	+ 11
		15		50

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Äthyläther. $K = 2792$ $v_{p=\infty} = 0,6905$.

p in Atm.	Isotherme bei $0,0^\circ$ $A = 0,3033$		Isotherme bei $10,80^\circ$ $A = 0,3153$		Isotherme bei $20,20^\circ$ $A = 0,3257$	
	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	+63	1,0166	+109	1,0320	+159
500	0,9465	-12	0,9575	-4	0,9674	+6
1000	0,9130	-8	0,9219	-7	0,9295	-8
1500	0,8885	+7	0,8956	0	0,9020	-4
2000	0,8684	+12	0,8750	+8	0,8805	-7
2500	0,8522	+17	0,8580	+11	0,8631	+7
3000	0,8387	-5	0,8439	-11	0,8485	+10
		6		7		7

p in Atm.	Isotherme bei $30,35^\circ$ $A = 0,3372$		Isotherme bei $40,45^\circ$ $A = 0,3482$		Isotherme bei $49,95^\circ$ $A = 0,3588$	
	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$	v Amagat	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0495	+219	1,0680	+294		
500	0,9782	+17	0,9889	+31	0,9995	+47
1000	0,9380	-8	0,9465	-4	0,9545	-2
1500	0,9089	-9	0,9160	-10	0,9231	-8
2000	0,8870	+1	0,8928	-6	0,8988	-7
2500	0,8686	+2	0,8740	-2	0,8790	-8
3000	0,8530	0	0,8578	-6	0,8629	-6
		4		5		6

Da nun das Mittel aus den Abweichungen beim Äther, ausgenommen die beim Druck $p = 1$ und die bei 500 Atm. für die Temperaturen 30, 40 und 50° , 0,0006 beträgt, so darf man wohl behaupten, daß die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Volumen noch innerhalb der Fehlergrenzen von Amagat liegen. Daß die berechneten Volumen bei 40 und 50° auch über 500 Atm. durchweg etwas größer sind als die Amagatschen Volumen, könnte seinen Grund darin haben, daß die von Amagat für diese Isothermen angegebenen Temperaturen um etwa $0,5^\circ$ zu tief sind.

Beim Äthyl- und Methylalkohol sind die Differenzen bei kleinen Drucken kleiner als beim Äther und Schwefelkohlenstoff. Das Mittel der Differenzen für die beiden Alkohole beträgt 0,0006 bzw. 0,0007 und liegt wohl in den Grenzen der

Beobachtungsfehler. Beim CS_2 sind die großen Differenzen bei 41° und 49° zum Teil jedenfalls größeren Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, denn bei 41° sind die beobachteten Volumen kleiner als die berechneten und bei 49° gilt die umgekehrte Beziehung.

Zusammenfassend darf man wohl behaupten, daß die Abweichungen bei höheren Drucken zwischen den beobachteten und den berechneten Volumenflächen auf kaum zu verkleinernde Beobachtungsfehler zurückzuführen sind.

Dieser Prüfung der Zustandsgleichung (6) liegt vor Allem die Gleichung (10) zugrunde, ohne deren Kenntnis und Anwendung eine Prüfung der Zustandsgleichung (6) unmöglich ist, da die Bestimmung von der Konstanten K und damit auch die von $v_{p=\infty}$ aus den Isothermen allein nicht ohne die größte Willkür ausgeführt werden kann. Auf Versuche zu der Zustandsgleichung (6) auf Grund der Isothermen allein zu gelangen, die also von jener Willkür noch nicht befreit sind, werden wir noch einzugehen haben.

Es kommt schließlich darauf an, das Gebiet der pT -Ebene, in dem Gleichung (6) die wirklichen Volumenflächen wiedergibt, etwas genauer zu begrenzen. Dieses Gebiet liegt zwischen zwei pT -Kurven, von denen die eine wahrscheinlich durch die Gleichung:

$$T_0 = T_s + 50^\circ + 0,1^\circ p,$$

in der T_s die Temperatur des Schmelzpunktes bedeutet, allgemein dargestellt wird. Die untere Grenzkurve scheint bei $T = 200^\circ$ die T -Achse zu schneiden und fällt wahrscheinlich mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen. In Fig. 3 sind für Äther die beiden Kurven T_0 und T_u angedeutet und ebenso die Schmelzkurve, T_s , von der entsprechend den Erfahrungen für viele Stoffe angenommen ist, daß ihr Maximum bei etwa 15000 Atm. und bei einer Temperatur von etwa 100° über der Temperatur des Schmelzpunktes bei $p = 0$ liegt. Man ersieht, daß der größte Teil der Schmelzkurve in dem Gebiete verläuft, für welches unsere Volumenfläche die wirkliche Volumenfläche wiedergibt. Durch diese Tatsache gewinnt unsere Volumenfläche eine besondere Bedeutung für die Behandlung von Fragen aus der Gleichgewichtslehre,

welche die Gleichgewichte anisotroper und isotroper Phasen betreffen.

Der Punkt Kr deutet die Lage des kritischen Punktes für Äther an. Mit dem Gebiet in der nächsten Gegend dieses Punktes hat sich die Forschung bisher hauptsächlich beschäftigt.

Aus der Volumenfläche ist noch ein wichtiger Schluß auf die Energiefläche zu ziehen. Da $(d^2 v / d T^2)_p$ bei höheren Drucken verschwindet, so wird für komprimierte Flüssigkeiten,

Fig. 3.

sowie bei idealen Gasen der Energieinhalt bei konstanter Temperatur unabhängig vom Volumen oder vom Druck.

Es ist das leicht aus der allgemein gültigen Formel

$$\left(\frac{dC_p}{dp} \right)_T = -T \left(\frac{d^2 v}{dT^2} \right)_p$$

zu ersehen. Da für Kristalle aller Wahrscheinlichkeit nach die Isobaren ebenfalls gerade Linien sind, so muß der Abstand der Energieflächen eines Kristalles und einer Schmelze bei konstantem Druck unabhängig von der Temperatur sein.

Einige Monate nach Abdruck dieser Arbeit in den Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen wurden mir zwei frühere Bearbeitungen der Volumflächen von Amagat, die in einem Punkte mit meiner sich berühren, bekannt. Hr. S. W. Biron teilte mir mit, daß er vor drei Jahren die Isothermen Amagats bei höheren Drucken mit gutem Anschluß mittels der

Formel $(v_p - v_{p=\infty})(K + p) = C$ berechnet hätte. Dasselbe hat Hr. O. Tumlriz¹⁾ gefunden; auch er fand, daß bei kleineren Drucken von 0 bis etwa 500 Atm. die nach jener Formel berechneten Volumen nicht unerheblich kleiner sind als die von Amagat bestimmten Volumen. Aber nur in diesem Punkte stimmen meine Ausführungen mit denen von O. Tumlriz überein. In der Hauptformel von O. Tumlriz, $(p + P)(v - a) = RT$, ist $a = v_{p=\infty}$, R eine Konstante, die aber mit der Gaskonstante nicht identisch ist, und P hat die Bedeutung einer nicht weiter bestimmten Temperaturfunktion, die bei einigen Flüssigkeiten mit der Temperatur wächst, bei anderen abnimmt, aber auch ein Minimum oder ein Maximum zwischen 0° und 50° besitzen kann.

Vergleicht man die von Tumlriz berechneten Konstanten: a , $P_{t=20^\circ}$ und R mit den von mir berechneten: $v_{p=\infty}$, K und C :

	a	$v_{p=\infty}$	$P_{t=20^\circ}$	K	R	C
Äther	0,7274	0,7246	1935	2792	2,040	3,046
Äthylalkohol	0,7087	0,7380	3882	2911	4,071	2,858
Methylalkohol	0,6970	0,7255	3860	3050	4,027	3,126
Schwefelkohlenstoff	0,6881	0,7246	4737	3691	5,254	3,802

so ersieht man, daß nur die Grenzvolumen a und $v_{p=\infty}$ sich einander einigermaßen nähern. Zwischen den Konstanten $P_{t=20}$ und K , sowie den Konstanten R und C bestehen so große Unterschiede, daß man sofort einsieht, daß nur eine willkürfreie Methode der Bestimmung einer der Konstanten K , $v_{p=\infty}$ und C , über die O. Tumlriz nicht verfügt hat, die Prüfung der von Tumlriz vorgeschlagenen Form der Zustandsgleichung ermöglicht; solange man über eine solche nicht verfügt, führt, wie wir gesehen haben, besonders die Berechnung von K zu Werten, die außerordentlich voneinander abweichen können.

Schließlich sind noch zwei Formeln für die Isothermen von Flüssigkeiten, die den erwähnten Formeln in ihrem Bau

1) O. Tumlriz, Wiener Sitzungsber. 118. IIa. p. 230. 1909.

weniger verwandt sind, zu erwähnen. S. Arrhenius¹⁾ fand, daß die Formel:

$$\log_{10} \frac{s}{1-x} - 0,4343 \frac{x}{s} = K_1 c,$$

wo s und K_1 Konstanten, x das reziproke Molekularvolumen und c den Druck bedeuten, einen einigermaßen befriedigenden Anschluß an die Isothermen Amagats gibt. Mit der Formel

$$v_p = v_{p=0} - v_{p=0} \log \text{nat } 10 \cdot A \cdot \log \frac{B+p}{B},$$

welche durch Integration der Formel

$$\frac{d_R v}{dp} = \frac{A}{B+p}$$

entsteht, erhielt ich²⁾ einen sehr befriedigenden Anschluß an die Isothermen des Wassers zwischen 0 und 30°.

6. Die Beziehungen der Volumenflächen eines Kristalls und seiner Schmelze.

Bei der Kristallisation von nicht assoziierten Flüssigkeiten beobachtet man beim Druck $p = 0$ durchweg eine Kontraktion, man hat also anzunehmen, daß bei der Kristallisation normaler Flüssigkeiten der innere Druck diskontinuierlich um einen Betrag, ΔK , anwächst.

Der innere Druck in einem Kristall $K + \Delta K$ bei $p = 0$ ist ein Vektor, doch kann man, um den hieraus folgenden Komplikationen zu begegnen, einen gewissen mittleren inneren Druck im Kristall, dem das Volumen des Kristalls entspricht, annehmen, um die Kontraktion bei der Kristallisation auf eine Kompression der Schmelze zurückzuführen. Da sich der innere Druck K bei $p = 0$ in einer Flüssigkeit als unabhängig vom Volumen, entsprechend dem guten Anschluß der Bestimmungen Amagats an die Formel (6), ergeben hat, so wollen wir annehmen, daß auch der mittlere innere Druck bei $p = 0$ in einem Kristall unabhängig vom Volumen ist.

Die Annahme einer Erhöhung des inneren Druckes bei der Kristallisation wird den beiden Hauptbeziehungen zwischen

1) S. Arrhenius, Meddelanden f. K. Vetensk. Nobelinstitut. 2. Nr. 7. p. 35. 1911.

2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. p. 627. 1895.

dem Volumen eines Kristalles und seiner Schmelze gerecht, nämlich der, daß das Volumen des Kristalles beim Drucke $p=0$ immer kleiner ist als das seiner Schmelze, und der, daß die Kompressibilität des Kristalles in demselben Zustandspunkte immer kleiner ist als die seiner Schmelze. Man kann die Erhöhung des inneren Druckes, den Wert ΔK , sowohl aus der Volumenänderung als auch aus der Änderung der Kompressibilitäten bestimmen, vorausgesetzt, daß bei der Kristallisation Volumenänderungen, die nicht durch Änderung des inneren Druckes bedingt sind, nicht auftreten. Nehmen wir fürs Erste an, daß die Änderung des inneren Druckes die einzige Ursache der Volumenänderungen bei der Kristallisation ist, so kann die Volumenänderung bei der Kristallisation aus der Änderung des inneren Druckes berechnet werden.

Setzt man in der Isotherme der Flüssigkeit:

$$v_2 = v_{2,p=\infty} + A \frac{K}{K+p}$$

p das eine Mal gleich Null und das andere Mal gleich $\Delta K + p$ und subtrahiert von der ersten der beiden Gleichungen die zweite, so erhält man für die berechnete Volumenänderung bei der Kristallisation $\Delta_b v_p$ die Gleichungen:

$$(13) \quad \Delta_b v_p = A_2 \frac{K \Delta K}{(K + \Delta K + p)(K + p)}$$

und

$$\Delta_b v_{p=0} = A_2 \frac{\Delta K}{K + \Delta K}.$$

Aus der gegebenen Volumenisotherme der Flüssigkeit und der gegebenen Kompressibilität des Kristalles dv_s/dp beim Druck $p=0$ ergibt sich der Wert ΔK in folgender Weise. Durch Differentiation der Gleichung für die Flüssigkeitsisotherme erhält man:

$$\frac{dv_2}{dp} = - A_2 \frac{K}{(K+p)^2}.$$

Die Kompressibilität der Flüssigkeit muß aber unter dem inneren Druck $K + \Delta K$, entsprechend unseren Annahmen, gleich sein der Kompressibilität des Kristalles, es muß also gelten:

$$(14) \quad \frac{dv_s}{dp} = - A_2 \frac{K}{(K + \Delta K)^2}.$$

Führt man den Wert ΔK , welcher die Gleichung (14) befriedigt, in die Gleichung (13) ein, so ist die Volumenänderung beim Schmelzen $\Delta_b v_p$ aus der Kompressibilität des Kristalles und der Isotherme der Schmelze bestimmt worden.

Mit wachsendem p nimmt $\Delta_b v_p$ ab und konvergiert schließlich gegen den Wert Null. Es können sich also bei der Annahme, daß die Vergrößerung des inneren Druckes bei der Kristallisation die einzige Ursache der Volumenverkleinerung bei der Kristallisation ist, die Isothermen eines Kristalles und seiner Schmelze nie schneiden.

Nun lehrt aber die Erfahrung, allerdings hauptsächlich Extrapolationen nach zu urteilen, daß sich die beiden Volumen-isothermen in der Regel bei einem endlichen Druck schneiden. Um zu einem solchen Schnittpunkte zu kommen, muß man die Annahme machen, daß bei der Kristallisation außer der Volumabnahme durch Steigerung des inneren Druckes noch eine Volumenvergrößerung eintritt. Es müßte also bei der Umlagerung der Moleküle aus dem Zustande vollkommener Unordnung in dem Zustand einer bestimmten Anordnung, z. B. in die eines Raumgitters, eine Volumenvergrößerung eintreten.

Die in Fig. 4 gestrichelte Kurve ist durch Subtraktion der $\Delta_b v_p$ von den Volumen $v_{a,p}$ der Flüssigkeitsisotherme 2 entstanden. Diese Kurve kann man sich dadurch entstanden denken, daß die Isotherme der Flüssigkeit, die Kurve 2, parallel sich selbst um das Stück ΔK in der Richtung zu kleineren Drucken hin verschoben worden ist. Bei dieser Verschiebung ändert sich der Grenzwert des Volumens für $p = \infty$ nicht, die Kurve 2 und die gestrichelte Kurve werden also nach $p = \infty$ hin sich asymptotisch einander nähern.

Damit sich die Isothermen des Kristalles und seiner Schmelze bei einem endlichen Druck schneiden, braucht man nur eine zweite Verschiebung der Isotherme des Kristalles, der gestrichelten Kurve Fig. 4 in der Richtung nach wachsendem Volumen vorzunehmen.

Diese Verschiebung kann entweder eine Parallelverschiebung sein, oder bei der Verschiebung kann eine Änderung der Isotherme vorgenommen werden. Über diese Änderung der Kristallisothermen muß eine spezielle Annahme eingeführt werden.

des Kristalles gegeben sind. Dann kann auf Grund der Gleichung (14) der Wert ΔK ermittelt werden und mit Hilfe der Gleichung (13) der Wert $\Delta_b v_p$. Da ferner die Beziehung:

$$(16) \quad -\Delta v = -\Delta_b v_p + D v_{p=\infty}$$

besteht, so kann auch $D v_{p=\infty}$ bestimmt werden und infolgedessen auch die Konstante $v_{3,p=\infty}$ und A_3 , da für diese die Beziehungen:

$$(17) \quad v_{3,p=\infty} = v_{2,p=\infty} + D v_{p=\infty}$$

und

$$(18) \quad A_3 = A_2 - \Delta_b v_{p=0} + D v_{p=\infty}$$

gelten.

Bei Einführung der zweiten Annahme ist die Kenntnis einer größeren Anzahl von Punkten der Kristallisotheime notwendig, um deren Konstanten zu berechnen.

Zur Prüfung, ob die der Gleichung (15) zugrunde liegende Annahme der Lage der beiden Isothermen zueinander entspricht, kann man untersuchen, ob die Differenzen der Kristall- und der um ΔK verschobenen Flüssigkeitsisotherme durch die Gleichung (15) dargestellt werden können. Wenn das der Fall ist, so werden für die Konstanten der Flüssigkeits- und der Kristallisotheime die Gleichung (17) und die Gleichung:

$$(19) \quad A_3 = A_2 - \Delta_b v_{p=0} + D v_{p=0} - D v_{p=\infty}$$

gelten. Man erhält diese Beziehungen, wenn man die Gleichung der um ΔK verschobenen Flüssigkeitsisotherme zur Gleichung (15) addiert, und die so entstandene Gleichung mit der Gleichung der Kristallisotheime vergleicht.

Aus den Volumenisoothermen eines Kristalles und seiner Schmelze, die für dieselbe Temperatur gelten, kann der Druck des Schnittpunktes der beiden Isothermen $p_{\Delta v=0}$, für den $v_2 = v_3$ wird, berechnet werden.

Die Gleichungen der beiden Isothermen sind:

$$v_2 = v_{2,p=\infty} + A_2 \frac{K}{K+p}$$

und

$$v_3 = v_{3,p=\infty} + A_3 \frac{K + \Delta K}{K + \Delta K + p}.$$

Setzt man $v_2 = v_3$ und $v_{3,p=\infty} - v_{2,p=\infty} = D v_\infty$, so erhält man für $p_{\Delta v=0}$ eine Gleichung zweiten Grades, aus der sich $p_{\Delta v=0}$ berechnet zu:

$$(20) \begin{cases} p_{\Delta v=0} = N \pm \sqrt{N^2 + \frac{K^2 + K \Delta K}{D v_\infty} (A_2 - A_3 - D v_\infty)}, \\ N = -K - \frac{\Delta K}{2} + \frac{A_2 K}{2 D v_\infty} - \frac{A_3 (K + \Delta K)}{2 D v_\infty}. \end{cases}$$

Wenn $(A_2 - A_3 - D v_\infty) > 0$, so ist $p_{\Delta v=0}$ stets reell.

Wie früher¹⁾ bewiesen, ist das Sichschneiden der beiden Volumenisoothermen bei einem endlichen Druck eine notwendige, aber auch hinreichende Bedingung für das Auftreten eines zweiten Gleichgewichtsdruckes für einen Kristall und seine Schmelze bei einem Druck, der größer ist als der Druck des Schnittpunktes beider Isothermen. Die Einführung der Konstanten $D v_\infty$ hat also nicht nur das Auftreten eines Schnittpunktes der beiden Isothermen, sondern auch das Auftreten eines zweiten Gleichgewichtsdruckes für einen Kristall und seine Schmelze bei einem Druck, der größer als $p_{\Delta v=0}$ ist, zur Folge. Diese zweite Folge kann man sich durch folgende Überlegung plausibel machen. Bei gleichen inneren Drucken muß das Volumen der anisotropen Phase mit dem inneren Druck $K + \Delta K$ größer sein als das Volumen der isotropen Phase mit dem inneren Druck $K + p$, wo $p = \Delta K$ ist, weil der Molekularaufbau einer anisotropen Phase sperriger ist als der einer isotropen Phase, was die Konstante der Sperrigkeit $D v_\infty$ zum Ausdruck bringt; daher ist zu erwarten, daß beim Wachsen der äußeren auf die anisotrope Phase wirkenden Kräfte dieselben die Phase mit dem größeren Volumen in das der Phase kleineren Volumens zwingen werden, wodurch bei einem gewissen Druck Gleichgewicht zwischen beiden Phasen eintreten kann.

Nachdem die Beziehungen der Isotherme eines Kristalles zu der seiner Schmelze erörtert sind, haben wir die Beziehungen der Isobaren eines Kristalles und seiner Schmelze zu untersuchen.

1) G. Tammann, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Heft 3. p. 244 u. 253. 1911 und Ann. d. Phys. 36. p. 1027. 1911.

Diese Beziehungen werden durch folgende Gleichung geregelt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Volumenänderung beim Schmelzen gleich ist der Differenz der Ausdehnungen einer Schmelze und ihres Kristalles beim Schmelzpunkt multipliziert mit der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes.

$$(21) \quad v_{2,p=1} - v_{3,p=1} = \Delta v_{p=1} = T_{p=1} \left[\left(\frac{dv_2}{dT} \right)_{p=1} - \left(\frac{dv_3}{dT} \right)_{p=1} \right].$$

Diese Gleichung ist ganz analog der Gleichung (3), die für Flüssigkeiten gilt. Die Erfahrung lehrt also, daß die Isobare eines Kristalles beim Druck $p = 1$ mit der Isobare seiner Schmelze bei demselben Druck durch dasselbe Gesetz verknüpft ist, welches die Isobaren zweier verschiedener Drucke einer Flüssigkeit verbindet, oder daß sich ein Kristall betreffs seiner Wärmeausdehnung so verhält, wie eine einem bestimmten höheren Druck unterworfenen Flüssigkeit. Hierauf weisen, wie wir sahen, auch die Volumenänderung bei der Kristallisation und die Tatsache, daß die Kompressibilität eines Kristalles kleiner ist als die seiner Schmelze, hin.

Die empirische Gleichung (21) ist aber, wenn bei derselben Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke für einen Kristall und seine Schmelze existieren, nicht ganz richtig. Es fehlt der Volumenänderung beim Schmelzen $\Delta v_{p=1}$ ein Glied, die Sperrigkeitskonstante $D v_{p=\infty}$.

Denn, wenn für die Isobaren einer Flüssigkeit die Gleichung:

$$v_{2,p} - v_{3,p=\infty} = T \left(\frac{dv_2}{dT} \right)_p$$

gilt, so muß für den entsprechenden Kristall die Gleichung:

$$v_{3,p} - v_{3,p=\infty} = T \left(\frac{dv_2}{dT} \right)_{\Delta K+p} = T \left(\frac{dv_3}{dT} \right)_p$$

gelten, und subtrahiert man die zweite Gleichung von der ersten und berücksichtigt, daß

$$v_{3,p=\infty} - v_{2,p=\infty} = D v_{p=\infty}$$

und

$$v_{2,p} - v_{3,p} = \Delta v_p$$

ist, so erhält man die Gleichung:

$$(22) \quad \Delta v_p + D v_{p=\infty} = T \left[\left(\frac{dv_2}{dT} \right)_p - \left(\frac{dv_2}{dT} \right)_{\Delta K+p} \right] = T \left[\left(\frac{dv_2}{dT} \right)_p - \left(\frac{dv_3}{dT} \right)_p \right].$$

Es unterscheiden sich die beiden Gleichungen (21) und (22) um das Glied $D v_{p=\infty}$, und die Erfahrung hätte nicht die Gleichung (21), sondern die Gleichung (22) ergeben sollen. Da aber die Bestimmungen der Größen

$$\Delta v_p, \left(\frac{dv_2}{dT} \right)_p \text{ und } \left(\frac{dv_3}{dT} \right)_p$$

auch beim Druck einer Atmosphäre schwer genauer als bis auf 1 Proz. auszuführen sind, und $D v_{p=\infty}$ wahrscheinlich von der Größenordnung von $0,001 \Delta v_p$ ist, so hat man sich nicht darüber zu wundern, daß die Erfahrung nicht zur theoretisch richtigen Formel (22) geführt hat. Jedenfalls hat man in der Verschiedenheit der beiden Gleichungen (21) und (22) nicht einen Widerspruch zu erblicken, sondern darf wohl behaupten, daß auch die Gleichung (22) innerhalb der Fehlergrenzen durch die Erfahrung bestätigt wird. Eine Bestimmung von $D v_{p=\infty}$ wird sich aber auf Grund der Gleichung (22) kaum ausführen lassen, und zwar besonders aus dem Grunde, weil bei sehr tiefen Temperaturen man über die Lage der Volumenisobaren eines Kristalles und des ihm entsprechenden amorphen Körpers nichts weiß.

Die Gleichung (22) verbindet die Volumenfläche eines Kristalles mit der seiner Schmelze, aber auch wenn diese Gleichung für beliebige Drucke gilt, ist diese Verbindung doch keine ganz bestimmte, denn allein durch die Isobaren des Kristalles ist diese Beziehung nicht festgelegt; hierzu wäre noch die Kenntnis weniger Punkte je einer Isotherme für den betreffenden Stoff notwendig, aber solche Beobachtungen fehlen zurzeit. Deshalb kann auch noch nicht die Entscheidung darüber getroffen werden, ob die Volumenisoothermen der Kristalle Hyperbeln sind, und erst recht nicht, ob, wenn das der Fall ist, die Sperrigkeit des Molekularaufbaues eines Kristalles vom Druck unabhängig ist oder ob und nach welchem Gesetz sie sich mit dem Druck ändert. Aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit darf man vermuten, daß die Isothermen von Kristallen Hyperbeln sind, und dann müßte, wenn für einen Stoff im isotropen Zustande die Zustandsgleichung

$$v_2 = v_{2,p=\infty} + A_2 \frac{K_2}{K_2 + p}$$

gilt, für denselben Stoff im anisotropen Zustande die Zustandsgleichung

$$v_s = v_{s, p=\infty} + A_3 \frac{K_3}{K_3 + p}$$

gelten.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Volumen einer Reihe von Flüssigkeiten in einem weiten Zustandsfelde durch die sehr einfache Gleichung:

$$(v - v_{p=\infty})(K + p) = CT$$

dargestellt werden kann.

Versteht man unter $v - v_{p=\infty}$ das freie Volumen, unter $K + p$ den inneren Druck, so ist man von der Analogie dieser Gleichung mit der Zustandsgleichung idealer Gase überrascht. Aber während die Gaskonstante R unabhängig von der Natur des Gases für molekulare Mengen desselben ist, hängt die Konstante C von der Natur der Flüssigkeit ab.

Im Sinne von La Place ist die Konstante K gleich der Molekularattraktion pro 1 qcm, gemessen in Kilogrammen. Daß sich die Flüssigkeiten in einem weiten Zustandsgebiete so verhalten, als ob die Molekularattraktion unabhängig vom Volumen ist, wird nicht weniger überraschen. Diese Erkenntnis steht mit den Annahmen der herrschenden kinetischen Flüssigkeitstheorien in direktem Widerspruch. Man wird aber die Flüssigkeitstheorien der neuen Erkenntnis anzupassen haben und speziell danach zu trachten haben, das Gebiet kleiner Drucke, in dem die Zustandsgleichungen auf so große Schwierigkeiten stoßen, mit dem Gebiete, in dem die einfachen Gesetze gelten, durch geeignete Hypothesen zu verbinden.

Für anisotrope Körper gilt wahrscheinlich eine der Zustandsgleichung isotroper Körper analoge Zustandsgleichung. Doch die Entscheidung über die Zustandsgleichung anisotroper Körper steht noch der Erfahrung zu. Wenn aber eine solche Entscheidung gefallen sein wird, ist den Anwendungen der beiden Zustandsgleichungen auf die Gleichgewichtslehre isotroper und anisotroper Zustände ein weites Feld eröffnet.

(Eingegangen 6. Februar 1912.)