

3. Beziehungen für die thermischen Eigenschaften der Stoffe; von A. Batschinski.

I. Die äußere Verdampfungswärme.

§ 1. Schreiben wir die Zustandsgleichung van der Waals in der Form:

$$(p + a D^2) \left(\frac{1}{D} - b \right) = R T,$$

wo $D = 1/v$ die Körperdichte bedeutet, so werden die Wurzeln dieser Gleichung u. a. durch die Beziehungen:

$$D_1 + D_2 + D_3 = \frac{1}{b},$$

$$D_1 D_2 D_3 = \frac{p}{a b}$$

miteinander verknüpft. Hierin wollen wir unter D_1 und D_3 bez. die Flüssigkeits- und Dampfdichte verstehen. Somit wird p die Dampftension bezeichnen. Nach der Elimination von D_2 aus beiden letzten Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{p}{a b D_1 D_3} = \frac{1}{b} - (D_1 + D_3)$$

oder:

$$(1) \quad p v V = a - a b (D_1 + D_3),$$

worin V und v bez. das Dampf- und Flüssigkeitsvolum bezeichnen. Nach dem Gesetze von Mathias (sog. Gesetz der geraden Mittellinie) ist

$$D_1 + D_3 = m - n T,$$

wo T die absolute Temperatur, a und β zwei Konstanten bedeuten. Setzen wir diesen Ausdruck für $D_1 + D_3$ in die Gleichung (1) ein, so entsteht:

$$p v V = a - a b (m - n T).$$

Es geht also aus der van der Waalsschen Gleichung im Zusammenhange mit dem Gesetze Mathias' hervor, daß das Produkt $p v V$ linear von der Temperatur abhängt.

§ 2. Man kann freilich nicht erwarten, daß eine solche Abhängigkeit in der Tat stattfinden wird, weil bekanntlich die van der Waalssche Gleichung die Tatsachen nur unvollkommen wiedergibt. Doch gibt uns die vorige Überlegung einen Grund zu hoffen, daß zwischen dem Produkte $p v V$ und der absoluten Temperatur T eine einfache Beziehung existiert.

Bezeichnen wir das genannte Produkt der Kürze halber durch z , so erweist sich in der Tat die durch die Gleichung:

$$z = f(T)$$

dargestellte Kurve als *Parabel*.

§ 3. Wir können also die Beziehung zwischen $z = p v V$ und T in folgender Gestalt angeben:

$$B^2 T^2 + 2 B T z + z^2 + 2 C T + 2 D z + E = 0$$

oder:

$$(2) \quad z = - B T - D + \sqrt{2(C - B D)} \sqrt{\theta - T},$$

wobei $-B$ nichts anderes ist als die Tangente des Winkels, welchen die Parabelachse mit der T -Achse bildet; θ ist der Kürze halber anstatt des Quotienten

$$\frac{D^2 - E}{2(C - B D)}$$

geschrieben. Die geometrische sowohl als physikalische Bedeutung anderer Koeffizienten kann man leicht erkennen, wenn man zunächst die Gleichung der in Rede stehenden Parabel als Scheitelgleichung:

$$y^2 = 2 q x$$

schreibt, und dann die Koordinaten in folgender Weise verwandelt:

$$x = (T_1 - T) \cos \alpha + (z_1 - z) \sin \alpha$$

$$y = (T_1 - T) \sin \alpha - (z_1 - z) \cos \alpha,$$

wobei α der Winkel der Parabelachse mit der T -Achse, T_1 und z_1 die Scheitelkoordinaten sind. So erhält man:

$$C - B D = \frac{q}{\cos^3 \alpha}$$

$$\theta = T_1 + \frac{1}{2} q \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha.$$

§ 4. Auf Grund der Zahlenangaben von Sydney Young und seiner Mitarbeiter habe ich für einige unten genannten Substanzen die Parabeln $z = f(T)$ konstruiert. Alsdann be-

stimmte ich graphisch für diese Substanzen die Werte von q , $\lg \alpha$, T_1 . So ist es möglich geworden, den Koeffizienten θ zu berechnen. Und zwar habe ich gefunden:

für Äthyläther $(C_2H_5)_2O$ ¹⁾	$\theta = 466,5$
für Fluorbenzol C_6H_5F ²⁾	$\theta = 558$
für Methylformiat $C_2H_4O_2$ ³⁾	$\theta = 488$

Vergleichen wir diese Zahlen mit der folgenden, die absoluten kritischen Temperaturen derselben Stoffe enthaltenden Tabelle:

$(C_2H_5)_2O$	467,4
C_6H_5F	559,55
$C_2H_4O_2$	487

so kann kaum in Zweifel stehen, daß der Koeffizient θ der Gleichung (2) einfach *die kritische Temperatur* (T_k) ist.

§ 5. Diesen auf Untersuchung nur dreier Substanzen sich stützenden Schluß kann man als nicht genügend begründet halten; doch wäre es ausreichend, die genannte Gesetzmäßigkeit bloß für *eine* dem Gesetze der korrespondierenden Zustände gehorchende Substanz zu rechtfertigen, um jenen Schluß ganz allgemein ziehen zu können. Machen wir in der Gleichung (2)

$$p v V = - B T - D + \sqrt{2(C - B D)} \sqrt{\theta - T}$$

folgende Verwandlungen:

$$T = \vartheta T_k, \quad p = \pi p_k, \quad v = \varphi v_k, \quad V = \Phi v_k,$$

wobei T_k , p_k , v_k die kritischen Konstanten sind, ϑ die reduzierte Temperatur, π der reduzierte Druck, φ und Φ reduziertes Flüssigkeits- und Dampfvolumen sind, so erhalten wir nach leichter Umformung:

$$\pi \varphi \Phi = - \frac{B T_k}{p_k v_k^2} \vartheta - \frac{D}{p_k v_k^2} + \frac{\sqrt{2(C - B D) T_k}}{p_k v_k^2} \sqrt{\frac{\theta}{T_k} - \vartheta}.$$

1) Die Daten für den Dampfdruck, Dampf- und Flüssigkeitsvolumen sind der Abhandlung von Ramsay u. Young (Phil. Trans. 178 A. p. 57. 1887) entlehnt.

2) Die Daten sind der Abhandlung von S. Young (Phil. Mag. (5) 33. p. 153. 1892) entnommen.

3) Die Daten sind der Abhandlung von Young u. Thomas (Chem. Soc. Journ. 63. p. 1191. 1893) entnommen.