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_*) 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)

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

folgende Verwandlungen:

$$T = \vartheta T_*, \quad p = \pi p_*, \quad v = q v_*, \quad V = \Phi v_*,$$

wobei T_* , p_* , v_* die kritischen Konstanten sind, ϑ die reduzierte Temperatur, π der reduzierte Druck, q und Φ reduziertes Flüssigkeits- und Dampfvolumen sind, so erhalten wir nach leichter Umformung:

$$\pi q \Phi = - \frac{B T_*}{p_* v_*^2} \vartheta - \frac{D}{p_* v_*^2} + \frac{\sqrt{2(C - B D)} T_*}{p_* v_*^2} \sqrt{\frac{\theta}{T_*} - \vartheta}.$$

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.

Infolge des Gesetzes der korrespondierenden Zustände müssen die Ausdrücke

$$\frac{B T_{\infty}}{p_{\infty} v_{\infty}^2}, \quad \frac{D}{p_{\infty} v_{\infty}^2}, \quad \frac{\sqrt{2(C - BD) T_{\infty}}}{p_{\infty} v_{\infty}^2}, \quad \frac{\theta}{T_{\infty}}$$

die gleichen Zahlen für alle Substanzen sein. Ist also z. B. für das Fluorbenzol

$$\frac{\theta}{T_{\infty}} = 1,$$

so muß dasselbe für alle dem Gesetze der korrespondierenden Zustände folgenden Substanzen stattfinden.

§ 6. Was die anderen Koeffizienten der Gleichung (2) anbetrifft, so bestimmte ich dieselben nicht graphisch, sondern (zur Vermeidung der Ungenauigkeiten) rechnerisch; und zwar bestimmte ich die Koeffizienten α , β , γ der Gleichung

$$(3) \quad z = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T}$$

als drei Unbekannte aus drei Gleichungen:

$$z_1 = \alpha T_1 - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T_1},$$

$$z_2 = \alpha T_2 - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T_2},$$

$$z_3 = \alpha T_3 - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T_3}.^1)$$

In den nächsten Paragraphen gebe ich die Resultate dieser Berechnungen an.

§ 7. Äthyläther. Gefunden:

$$\alpha = 2319,7, \quad \beta = 690610, \quad \gamma = 25893,5.$$

Die nachstehende Tabelle 1 ergibt die Vergleichung der experimentell beobachteten und nach der Formel (3) berechneten Werte von $z = p v F$.²⁾

1) Freilich kann man bessere Resultate erlangen, wenn man mehr als drei Paar zusammenhängende Werte von T und z benutzt und dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt.

2) p ist immer in Millimetern, Volume in Kubikzentimetern gemessen.

Tabelle 1.

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
273	303 680	303 680	393	444 370	444 380
283	317 540	317 490	403	450 990	452 030
293	329 920	331 010	413	457 220	458 390
303	345 260	344 260	423	461 210	463 150
313	358 030	357 190	433	461 410	465 680
323	371 470	369 800	443	458 990	464 920
333	384 680	382 030	453	449 730	458 480
343	395 430	393 840	458	445 610	451 460
353	402 290	405 190	463	429 880	437 730
363	414 970	416 020	465	418 150	428 150
373	425 850	426 210	466	403 580	421 010
383	436 000	435 710	467,4	393 610	393 610

Fig. 1.

Bis $T = 400$ sind die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten gering und können durch Versuchsfehler erklärt sein; je mehr aber die Temperatur dem kritischen Punkte sich nähert, desto größer werden die Abweichungen und bei $T = 466^\circ$ erreichen sie ein Maximum ($4\frac{1}{3}$ Proz. des beobachteten Wertes). Man darf jedoch nicht vergessen: 1) daß in diesem Gebiete bedeutende Fehler bei der Bestimmung sowohl des Druckes als der Volume möglich sind; 2) daß in der Nähe der kritischen Temperatur die Parabel $z = f(T)$ sehr steil herabfällt (vgl. Fig. 1), so daß in dem kritischen Punkte selbst dz/dT unendlich wird; darum entsprechen möglichen kleinen Fehlern bei der Temperaturmessung verhältnismäßig große Änderungen der Werte von $z = p v V$. Wollen wir aus der Formel:

$$(4) \quad p v V = 2319,7 T - 690\,610 + 25893,5 \sqrt{467,4 - T},$$

die dem $p v V = 403\,580^1$) entsprechende Temperatur berechnen, so ergibt sich

$$T = 467,24$$

anstatt des beobachteten Wertes

$$T = 466.$$

§ 8. Ich versuchte die Formel (4) sozusagen zu retouchieren, indem ich anstatt der beobachteten kritischen Temperatur 467,4 die Zahl 466,2 einsetzte. Die nachstehende Tabelle 2 enthält die beobachteten Werte von $p v V$ neben den berechneten nach der Formel

$$p v V = 2319,7 T - 690\,610 + 25893,5 \sqrt{466,2 - T}.$$

Tabelle 2.

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
273	303 680	302 580	333	384 680	380 680
283	317 540	316 350	343	395 430	392 450
293	329 920	329 840	353	402 290	403 730
303	345 260	343 050	363	414 970	414 490
313	358 030	355 930	373	425 850	424 610
323	371 470	368 500	383	436 000	434 010

1) Hier erreicht die Differenz $p v V$ ber. — $p v V$ beob. ein Maximum.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
393	444 370	442 570	453	449 730	454 300
403	450 990	450 080	458	445 610	445 980
413	457 220	456 280	463	429 880	429 950
423	461 210	460 800	465	418 150	416 400
433	461 410	463 010	466	403 580	401 950
443	458 990	461 730	466,2		390 810

Hierin erweisen sich die Abweichungen schon offenbar als zufällige; die größte prozentische Abweichung ist fast nicht über 1 Proz. (bei $T = 333^\circ$ und $T = 453^\circ$).

§ 9. *Fluorbenzol*. Nach derselben Art, wie bei Äthyläther, ist die Formel gefunden:

$$(5) \quad p v V = 1265,8 T - 439 180 + 15856 \sqrt{559,55 - T}.$$

Folgende Tabelle 3 ergibt die Vergleichung der Beobachtung mit der Berechnung:

Tabelle 3.

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
367,3	245 600	245 600	473,6	307 300	307 300
382,0	256 600	255 630	484,95	312 300	311 630
393,25	264 700	263 090	499,7	317 200	316 020
410,4	275 100	273 950	519,7	317 700	318 750
423,8	282 900	282 010	536,0	315 000	316 240
434,85	289 100	288 320	544,5	309 300	311 560
444,25	294 000	293 420	550,0	301 400	306 020
452,8	298 500	297 800	555,0	294 900	297 160
460,4	302 100	301 480	559,55	269 100	269 100

Die größte Abweichung (etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Proz. des beobachteten Wertes) findet bei $T = 550^\circ$ statt.

§ 10. *Methylformiat*. Gefunden:

$$p v V = 1966,8 T - 590 790 + 23943 \sqrt{487 - T}.$$

Folgende Tabelle 4 ergibt die Vergleichung der berechneten Werte mit den beobachteten:

Tabelle 4.

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
303	329 920	329 920	423	434 650	432 710
313	344 110	340 640	433	436 630	436 770
323	354 610	351 090	443	437 810	439 310
333	362 480	361 270	453	437 840	439 790
343	371 720	371 120	463	433 450	437 120
353	377 030	380 630	473	422 640	429 100
363	385 530	389 770	479	408 200	419 030
373	397 560	398 470	483	397 320	407 070
383	407 070	406 660	485	390 280	396 970
393	414 290	414 290	486	380 450	389 020
403	420 530	421 280	486,5	373 450	382 970
413	428 350	427 450	487	367 050	367 050

Die größte Abweichung ($2\frac{2}{3}$ Proz. des beobachteten Wertes) findet bei $T = 479^\circ$ statt.

§ 11. *Isopentan.* Gefunden:¹⁾

$$p v V = 2742,9 T - 808\,850 + 30651 \sqrt{460,8 - T}.$$

Folgende Tabelle 5 enthält die berechneten Werte neben den beobachteten.

Tabelle 5.

T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.	T	$p v V$ beob.	$p v V$ ber.
293	391 870	391 880	413	529 125	535 880
303	405 480	407 290	423	532 340	539 830
313	421 610	422 300	433	531 310	540 440
323	436 970	436 910	443	522 490	535 550
333	451 170	451 040	449	514 940	528 010
343	463 880	464 630	453	505 825	519 290
353	478 320	477 620	456	495 825	509 040
363	490 860	489 940	458	485 320	498 700
373	501 500	501 460	459	479 610	491 240
383	510 740	512 020	460	471 820	480 300
393	518 725	521 470	460,8	455 060	455 060
403	524 940	529 570			

Die größte Abweichung ($2\frac{3}{4}$ Proz. des beobachteten Wertes) ist bei $T = 458^\circ$.

1) Die Daten für p , v , V wurden der Abhandlung S. Youngs (Zeitschr. f. phys. Chemie 29. p. 193. 1899) entzogen.

§ 12. Die nachstehende Tabelle 6 enthält die beobachteten Werte des Dampf Volumens V für den Äthyläther nebst den Werten, die nach der aus der Gleichung (4) folgenden Formel:

$$V = \frac{2319,7 T - 690\,610 + 25893,5 \sqrt{467,4 - T}}{p_{\text{beob.}} \cdot v_{\text{beob.}}}$$

berechnet wurden.

Tabelle 6.

T	V beob.	V ber.
273	1209,1	1209,1
313	268,0	267,4
333	147,7	146,7
353	86,60	87,22
373	53,55	53,60
393	34,09	34,09
413	22,28	22,34
433	14,47	14,60
453	8,815	8,986

Bekanntlich bietet die experimentelle Bestimmung des Dampf Volumens bei den niederen Temperaturen nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Wegen der Genauigkeit, welche der Formel

$$p v V = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T}$$

gehört, scheint es mir begründet, dieselbe als Mittel zur *Extrapolation der Werte vom Dampf volumen bei niederen Temperaturen* anzusehen.

§ 13. Die Formel

$$p v V = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_{\infty} - T}$$

kann folgendermaßen umgeschrieben werden. Bemerken wir, daß

$$v V = \frac{V - v}{\frac{1}{v} - \frac{1}{V}}$$

ist, und führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\frac{1}{v} = \Delta,$$

$$\frac{1}{V} = \delta$$

(also ist Δ bez. δ die Flüssigkeits- und Dampfdichte), so entsteht

$$\frac{p(V-v)}{\Delta-\delta} = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_* - T}.$$

Hierin ist $p(V-v)$ die sog. äußere Verdampfungswärme r_e bei der Temperatur T ; also haben wir:

$$(6) \quad \frac{r_e}{\Delta-\delta} = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_* - T}.$$

Bei niederen Temperaturen (bis etwa 0,7 reduzierter Skala)¹⁾ verschwindet δ gegen Δ , Δ aber kann als lineare Funktion $a - bT$ der Temperatur angesehen werden (das Mendelejeffsche Gesetz); so entsteht

$$(7) \quad r_e = (a - bT)(\alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_* - T}) \text{ (bei niederen Temperaturen).}$$

II. Die innere Verdampfungswärme.

§ 1. Differenzieren wir die van der Waalssche Gleichung²⁾:

$$p(V-v) = RT \ln \frac{V-b}{v-b} + \frac{a}{V} - \frac{a}{v}$$

in Hinsicht auf T , so ergibt sich, daß die Funktion:

$$y = \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) vV$$

(worin p der Dampfdruck ist, v und V resp. das Flüssigkeits- und Dampfvolumen bedeuten) der van der Waalsschen Konstante a gleich sein muß, unabhängig von der Temperatur T .

1) G. H. van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie, 2. Aufl. 3. p. 24. 1903.

2) J. D. v. d. Waals, Kontinuität. 2. Aufl. p. 137. 1899.

§ 2. Auf Grund der oben zitierten Daten von Ramsay und Young, Young, Young und Thomas habe ich die Werte von y für Äthyläther, Isopentan, Methylformiat und Fluorbenzol berechnet. Die Resultate von Berechnungen sind in folgenden Tabellen angeführt.

Tabelle 7.

Äthyläther.

T	p	$\frac{dp}{dT}$	v	V	$10^{-3} \times y$	$-10^{-3} \frac{\Delta y}{\Delta T}$
273	184,9	8,843	1,3583	1209,1	3661	
283	290,8	12,695	1,3803	791,1	3605	5,6
293	439,8	17,585	1,4029	534,7	3535	7,0
303	647,93	23,720	1,4263	373,6	3485	5,0
313	921,0	31,160	1,4505	268,0	3433	5,2
323	1276	40,095	1,4785	196,9	3399	3,4
333	1734	50,620	1,5020	147,7	3354	4,5
343	2304	62,840	1,531	112,1	3304	5,0
353	2974	77,005	1,562	86,60	3275	2,9
363	3831	93,010	1,600	67,70	3242	3,3
373	4855	110,48	1,638	53,55	3189	5,3
383	6082	131,48	1,684	42,57	3174	1,5
393	7513	153,95	1,735	34,09	3134	4,0
403	9155	178,61	1,792	27,49	3095	3,9
413	11051	205,8	1,857	22,28	3059	3,6
423	13262	234,9	1,931	18,01	2994	6,5
433	15778	266,65	2,021	14,47	2916	7,8
443	18671	300,4	2,147	11,45	2820	9,6
453	21775	336,4	2,343	8,815	2698	12,2
458	23623	363,0	2,489	7,579	2690	
463	25513	407,0	2,730	6,172	2745	
465	26331	446,0	2,900	5,476	2875	
466	26800	472,0	3,030	4,970	2980	

Tabelle 8.
Isopentan.

T	p	$\frac{dp}{dT}$	v	V	$10^{-3} \times y$	$-10^{-3} \frac{\Delta y}{\Delta T}$
293	572,59	21,044	1,6141	424,0	3828	
303	815,34	27,716	1,6413	303,0	3771	5,7
313	1131,1	35,667	1,6700	223,2	3740	3,1
323	1533,2	44,982	1,7005	167,6	3704	3,6
333	2035,6	55,735	1,7329	127,9	3662	4,2
343	2653,0	68,002	1,7679	98,9	3614	4,8
353	3400,8	81,856	1,8055	77,9	3586	2,8
363	4295,6	97,392	1,8475	61,85	3549	3,7
373	5354,5	114,71	1,8940	49,45	3506	4,3
383	6596,1	133,92	1,9455	39,80	3461	4,5
393	8039,9	155,18	2,0037	32,20	3416	4,5
403	9706,7	178,61	2,0720	26,10	3368	4,8
413	11620	204,43	2,1530	21,15	3315	5,3
423	13804	232,81	2,2500	17,14	3265	5,0
433	16285	264,01	2,3780	13,72	3198	6,7
443	19094	298,29	2,5550	10,71	3093	10,5
449	20950	320,44	2,7070	9,08	3022	11,8
453	22262	335,92	2,8580	7,95	2952	17,5
456	23288	347,92	3,0200	7,05	2882	23,3
458	23992	354,26	3,1830	6,355	2797	42,5
459	24350	360,24	3,3020	5,965	2777	20,0
460	24713	364,24	3,5000	5,455	2727	50,0

Tabelle 9.
Methylformiat.¹⁾

T	p	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$M v^*)$	$M V^*)$	$10^{-3} \times y$
303	707,9	27,6	62,37	26900	3568
313	1029	37,2	63,36	19000	3549
323	1452	48,1	64,41	13650	3440

*) M ist die Molekularmasse.

1) Für Methylformiat und Fluorbenzol wurden bei der Berechnung von y die Werte von $\Delta p / \Delta T$ anstatt von dp / dT benutzt. Die ersteren sind meistens nach der Formel

$$\left[\frac{\Delta p}{\Delta T} \right]_{T=T'} = \left[\frac{\Delta p(T)}{\Delta T} \right]_{T=T'} = \frac{p(T' + 10) - p(T' - 10)}{20}$$

Tabelle 9 (Fortsetzung).

T	p	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$M v$	$M V$	$10^{-3} \times y$
333	1 991	61,0	65,54	10 000	3336
343	2 673	75,8	66,75	7 500	3244
353	3 508	92,5	68,00	5 690	3132
363	4 524	113,3	69,33	4 425	3119
373	5 774	137,7	70,82	3 500	3139
383	7 278	162,1	72,43	2 780	3065
393	9 016	191,3	74,18	2 230	3040
403	11 105	227,7	76,16	1 790	3054
413	13 570	261,2	78,37	1 450	2977
423	16 330	296,5	80,86	1 185	2903
433	19 500	334,2	83,88	961	2804
443	23 015	377,0	87,46	783	2739
453	27 040	426,7	91,80	635	2692
463	31 550	482,2	97,36	508	2634
473	36 685	548,0	105,80	392	2564
479	40 085	589,1	114,20	321	2465
483	42 510	618,1	123,25	273	2393
485	43 755	630,0	131,6	244	2335
486	44 410	637,5	138,3	223	2274
487	45 030	—	—	—	—

berechnet, wobei $p(T)$ den der Temperatur T entsprechenden Dampfdruck bezeichnet. Daß der Ersatz von dp/dT durch $\Delta p/\Delta T$ zulässig ist, zeigt nachstehende Vergleichung der Werte von dp/dT und $\Delta p/\Delta T$ für Isopentan:

T	$\frac{dp}{dT}$	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$
303	27,716	27,9
333	55,735	56,0
363	97,392	97,7
393	155,18	155,5
423	232,81	233,3
453	335,92	336,2
459	360,24	360,5

Tabelle 10.

Fluorbenzol.¹⁾

T	p	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	v	V	$10^{-3} \times y$
353	644,9	20,98	1,0531	346	2464
363	883,0	26,61	1,0676	260	2436
373	1177,0	32,95	1,0831	197,6	2379
383	1542	40,60	1,0993	152,9	2355
393	1989	49,40	1,1166	119,6	2327
403	2530	59,15	1,1349	94,4	2283
413	3172	69,95	1,1540	75,5	2241
423	3929	82,85	1,1738	60,9	2224
433	4829	95,60	1,1957	50,1	2191
443	5841	108,85	1,2190	41,30	2134
453	7006	126,75	1,2442	34,22	2146
463	8376	144,65	1,2727	28,50	2125
473	9899	162,05	1,3035	23,82	2073
483	11617	182,55	1,3369	20,05	2052
493	13550	205,35	1,3765	16,87	2036
503	15724	230,55	1,4213	14,15	2016
513	18161	259,1	1,4729	11,86	2005
523	20906	289,95	1,5375	9,88	1986
533	23960	322,85	1,6225	8,12	1952
543	27363	359,56 ²⁾	1,7424	6,49	1898
553	31217	400,94 ²⁾	1,9482	4,90	1819

§ 3. Auf Grund dieser Berechnungen habe ich ein Diagramm (vgl. Fig. 2) konstruiert, indem ich die reduzierten Temperaturen $m = T/T_*$ als Abszissen, die Werte von $u = y/p_* v_*^2$ als Ordinaten angenommen habe (T_* , p_* , v_* die kritischen Konstanten). Wären die Beobachtungen vollkommen genau, und wäre das Gesetz der korrespondierenden Zustände streng richtig, so fielen die für verschiedene Stoffe konstruierten

1) Für den Dampfdruck und das Flüssigkeitsvolumen wurden die Angaben Youngs in Chem. Soc. Journ. 55. p. 486. 1889 benutzt; für das Dampfvolumen aber die bei Winkelmann (Handb. d. Phys. (II) 2. p. 816. 1896) angeführten Zahlen.

2) Diese Zahl ist als dp/dt nach der Biotschen Formel (vgl. S. Young, Chem. Soc. Journ. 55. p. 499. 1889) berechnet.

Kurven zusammen, was in der Tat nicht stattfindet. Besondere Abweichungen zeigt Äthyläther in der Nähe des kritischen Punktes; man kann kaum zweifeln, daß diese eigentümliche Abweichung durch Versuchsfehler verursacht ist. Was die

Fig. 2.

anderen Kurven anbetrifft, bemerken wir ihre Tendenz zu einer parabolischen Form; und zwar erinnern sie an eine Parabel, deren Achse der Abszissen- oder m -Achse parallel ist, deren Scheitelkoordinaten aber $m = 1$ und $u = 6$ sind.¹⁾

1) Es ist zu bemerken, daß die Clausiussche Zustandsgleichung zu dem Ergebnis führt, daß in dem kritischen Punkte

$$\frac{T_k}{p_k} \left(\frac{dp}{dT} \right)_k = 7,$$

also

$$u_k = \frac{T_k}{p_k} \left(\frac{dp}{dT} \right)_k - 1 = 6$$

ist, was mit dem obigen übereinstimmt. Vgl. J. D. van der Waals, *Kontinuität*, 2. Aufl. p. 159. 1899.

§ 4. Nach dem soeben Gesagten müssen wir haben:

$$(8) \quad (u - 6)^2 = k(1 - m),$$

worin

$$k \text{ oder } \frac{(u - 6)^2}{1 - m}$$

eine Konstante ist.

Ich habe den Wert von $(u - 6)^2/(1 - m)$ für Isopentan bei verschiedenen m aus der Fig. 2 bestimmt und gefunden:

Tabelle 11.

m	Die Werte von $(u - 6)^2/(1 - m)$	m	Die Werte von $(u - 6)^2/(1 - m)$
0,64	15,7	0,84	15,4
0,68	15,3	0,88	15,6
0,72	15,2	0,92	16,8
0,76	14,9	0,96	16,4
0,80	15,1	0,98	14,1

Die Übereinstimmung ist völlig befriedigend. Was die anderen Stoffe anbetrifft, so zeigen die ihnen entsprechenden Kurven gewisse Unregelmäßigkeiten; doch ist ihre nahe Verwandtschaft mit der Kurve von Isopentan nicht zu leugnen.

§ 5. Die Formel (8) kann leicht umgeformt werden. Schreiben wir

$$u - 6 = \sqrt{k} \sqrt{1 - m}$$

oder

$$\frac{\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) v V}{p_{\infty} v_{\infty}^2} - 6 = \sqrt{k} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{\infty}}}$$

und bemerken, daß

$$v V = \frac{V - v}{\frac{1}{v} - \frac{1}{V}}$$

ist, die Funktion aber

$$\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) (V - v)$$

nichts anderes als die innere Dampfwärme r_i bedeutet, so entsteht:

$$\frac{r_i}{p_{\infty} v_{\infty}^2 \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V}\right)} - 6 = \sqrt{k} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{\infty}}},$$

oder nach einfacher Umformung:

$$(9) \quad \frac{r_i}{A - \delta} = \lambda + \mu \sqrt{T_* - T},$$

wobei ist:

$A = \frac{1}{v}$ die Flüssigkeitsdichte, $\delta = \frac{1}{V}$ die Dampfdichte,

$$\lambda = 6 p_* v_*^2, \quad \mu = \sqrt{\frac{k}{T_*}} p_* v_*^2.$$

Ähnlich wie in I, § 13 haben wir *bei niederen Temperaturen*:

$$\frac{r_i}{A} = \lambda + \mu \sqrt{T_* - T}$$

oder auch

$$(10) \quad r_i = (a - b T) (\lambda + \mu \sqrt{T_* - T}).$$

§ 6. Indem wir die Formeln (6) und (9) bez. (7) und (10) miteinander verbinden, bekommen wir die Ausdrücke für latente Verdampfungswärme $r = r_i + r_e$:

$$\frac{r}{A - \delta} = \alpha T + \varepsilon + \zeta \sqrt{T_* - T},$$

worin ist:

$$\varepsilon = \lambda - \beta, \quad \zeta = \gamma + \mu,$$

und:

$$r = (a - b T) (\alpha T + \varepsilon + \zeta \sqrt{T_* - T}) \text{ (bei niederen Temperaturen).}$$

§ 7. Aus der Fig. 2 und den Tabellen 7, 8, 9, 10 erhellt, daß die Änderungen der Funktion y in bedeutendem Temperaturintervalle (etwa von $T/T_* = 0,88$ abwärts) mit genügender Genauigkeit als linear angesehen werden kann; nur in der Nähe des kritischen Punktes findet bedeutende Abweichung statt. Folgende Tabellen ergeben für Äthyläther (im Intervalle $T = 273$ bis $T = 413$) und für Isopentan (293–423°) eine Zusammenstellung der beobachteten Werte von y mit den Werten, die nach den linearen Formeln:

$$y = 4835 \times 10^3 - 4300 T \text{ (Äthyläther)}$$

und

$$y = 5097 \times 10^3 - 4330 T \text{ (Isopentan)}$$

berechnet sind.

Tabelle 12.

Äthyläther.

T	$10^{-3} \times y$ beob.	$10^{-3} \times y$ ber.	T	$10^{-3} \times y$ beob.	$10^{-3} \times y$ ber.
273	3661	3661	353	3275	3317
293	3535	3575	373	3189	3231
313	3433	3489	393	3134	3145
333	3354	3403	413	3059	3059

Die größte Abweichung (weniger als $1\frac{2}{3}$ Proz. der beobachteten Größe) findet bei $T = 313$ statt.

Tabelle 13.

Isopentan.

T	$10^{-3} \times y$ beob.	$10^{-3} \times y$ ber.	T	$10^{-3} \times y$ beob.	$10^{-3} \times y$ ber.
293	3828	3828	383	3461	3439
323	3704	3698	413	3315	3309
353	3586	3569	423	3265	3265

Die größte Abweichung (nur $\frac{2}{3}$ Proz. der beobachteten Größe) ist bei $T = 383$.

§ 8. Ich bemerke, daß die (angenähert lineare) Funktion y bei zunehmender Temperatur etwa mit derselben Geschwindigkeit abnimmt, wie die (nach dem Gesetze Mathias lineare) Funktion $1/v + 1/V$. Um dies zu bestätigen, führe ich hier die Werte der Funktion

$$w = \frac{\left(T \frac{dp}{dT} - p \right) v V}{\frac{1}{v} + \frac{1}{V}}$$

für verschiedene Stoffe und verschiedene Temperaturen auf.

Tabelle 14.

Athyläther.

T	$10^{-3} \times w$
273	4967
293	4805
313	4954
333	4988
353	5024
373	5062
393	5174
413	5243
433	5172
453	4999

Tabelle 15.

Methylformiat.

T	$10^{-3} \times w$
303	3700
323	3675
343	3577
363	3549
383	3606
403	3719
423	3663
443	3592
463	3586

Tabelle 16.

Isopentan.

T	$10^{-3} \times w$
293	6154
313	6199
333	6263
353	6327
373	6397
393	6443
413	6481
433	6480
453	6207

Tabelle 17.

Fluorbenzol.

T	$10^{-3} \times w$
353	2586
383	2570
413	2547
443	2526
473	2561
503	2604
533	2639

Man ersieht, daß die Funktion w bei wechselnder Temperatur ziemlich konstant bleibt.

§ 9. Multiplizieren wir den Zähler und den Nenner des Bruches

$$w = \frac{\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) v V}{\frac{1}{v} + \frac{1}{V}}$$

mit der Differenz $1/v - 1/V$, so bekommt derselbe die Form:

$$w = \frac{\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) (V - v)}{\frac{1}{v^2} - \frac{1}{V^2}}$$

oder früheren (vgl. § 5) Bezeichnungen gemäß:

$$w = \frac{r_i}{\Delta^2 - \delta^2}.$$

Da nach dem obigen w nur wenig mit der Temperatur sich ändert, so schließen wir, daß (außer der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes) *die innere Verdampfungswärme angenähert der Differenz der Quadrate der Dichten von Flüssigkeit und Dampf proportional ist.*

§ 10. Bei niederen Temperaturen verschwindet δ^2 gegen Δ^2 ; es ist also bei niederen Temperaturen die innere Verdampfungswärme annähernd proportional dem Quadrate der Flüssigkeitsdichte, d. h.:

$$(11) \quad r_i = w \Delta^2.$$

Man kann auch anstatt dessen

$$r_i = w(a - b T)^2$$

schreiben.

Folgende auf Grund der Angaben von Ramsay und Young für Äthyläther¹⁾ ermittelte Tabelle bestätigt die Beziehung (11):

Tabelle 18.

T	$\log r_i = \log \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) (V-v)$	Δ	$\frac{r_i}{10^4 \times \Delta^2}$
273	6,43011	0,7362	497
293	6,40024	0,7128	495
313	6,37192	0,6894	495
333	6,34456	0,6658	499
353	6,31359	0,6402	502
373	6,27530	0,6105	506

Formelverzeichnis.

I. $p v V = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_c - T}.$

Ia. $\frac{r_e}{\Delta - \delta} = \alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_c - T}.$

Ib. $r_e = (a - b T)(\alpha T - \beta + \gamma \sqrt{T_c - T})$ (bei niederen Temperaturen).

II. $\left(T \frac{dp}{dT} - p \right) v V = \lambda + \mu \sqrt{T_c - T}.$

1) l. c.

$$\text{II a. } \frac{r_i}{A - \delta} = \lambda + \mu \sqrt{T_k - T}.$$

$$\text{II b. } r_i = (a - b T) (\lambda + \mu \sqrt{T_k - T}) \text{ (bei niederen Temperaturen).}$$

$$\text{III a. } \frac{r}{A - \delta} = \alpha T + \varepsilon + \zeta \sqrt{T_k - T}.$$

$$\text{III b. } r = (a - b T) (\alpha T + \varepsilon + \zeta \sqrt{T_k - T})$$

$$\text{IV. } \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) v V = a' - b' T \quad \left. \vphantom{\left(T \frac{dp}{dT} - p \right) v V = a' - b' T} \right\} \text{ (bei niederen Temperaturen).}$$

$$\text{V a. } \frac{r_i}{A^2 - \delta^2} = w = \text{konst.}$$

$$\text{V b. } r_i = w A^2$$

Bezeichnungen:

- p Dampfdruck,
 v Flüssigkeitsvolumen,
 V Dampfvolumen,
 T Temperatur,
 T_k kritische Temperatur,
 A Flüssigkeitsdichte,
 δ Dampfdichte,
 r_e äußere Verdampfungswärme,
 r_i innere Verdampfungswärme,
 r Verdampfungswärme.

$\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \zeta, \lambda, \mu, a, b, a', b', w$ verschiedene Konstanten.

Moskau, Universität.

(Eingegangen 21. Februar 1904).