10. *Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; von G. Bakker.*

In meiner Arbeit „Theorie der Vloeistoffen en Dampen“ (Inaug.-Diss. 1888) habe ich den folgenden Satz abgeleitet:

„Die innere Verdampfungswärme ist, falls das Molecül im flüssigen und dampfförmigen Zustand dieselbe Grösse und Gestalt hat, der Differenz zwischen den specifischen Gewichten von Flüssigkeit und Dampf proportional.“

Dieser Satz ist mehrmals citirt worden.¹⁾

Später bin auch ich mehrmals²⁾ auf meine Arbeit von 1888 zurückgekommen. Dessenungeachtet hat man leider das *Ziel* meiner Arbeit vielmals übersehen.

Wohl haben später Nernst³⁾ und Fuchs⁴⁾ den obigen Satz als Folge der Zustandsgleichung von van der Waals erkannt, doch meine Absicht ist immer gewesen, meinen Satz unabhängig von der van der Waals'schen Zustandsgleichung zu halten. Durch Berechnungen war es mir schon von Anfang meiner Arbeit von 1888 klar, dass diese Zustandsgleichung

1) Vgl. u. a. J. H. van't Hoff, Vorlesungen 3. p. 55; J. J. van Laar, Die Thermodynamik in der Chemie p. 190. 1893; Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 730. 1893; M. Reinganum, Inaug.-Diss. p. 63. 1898; M. Mathias, Annales de Toulouse Tome 5. p. 42; Daniel Berthelot, Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz p. 444. 1900; J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 297. 1902.

Berichte über meine Arbeit findet man in Beibl. 13. p. 371—373. 1889; Chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés par M. Mathias p. 62. Paris 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 5. 1892.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 561. 1892; 12. p. 671. 1893; 14. p. 669. 1894.

3) W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik p. 204. 1893.

4) S. Fuchs, Exner's Repert. 26. p. 345—349. 1890.

für den flüssigen Zustand keine Geltung hätte, und van der Waals *selbst* verlor in dieser Zeit (1885) nach und nach sein Vertrauen zu seiner Zustandsgleichung für den flüssigen Zustand. In meiner Arbeit kommt die bekannte Gleichung:

$$(1) \quad p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

denn auch nicht vor.

Wenn also van Laar in seiner Arbeit „Das Verhalten der thermischen und calorischen Grössen bei der kritischen Temperatur“¹⁾ sagt: „während Bakker einfach schrieb:

$$p = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right), \text{ } ^2)$$

denn er schrieb nicht:

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a f(t)}{(v + \beta)^2},$$

sondern

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \text{ } "$$

so ist das nicht so zu verstehen, als hätte ich die Beziehung

$$p = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

aus der letzten Gleichung abgeleitet.

In diesen Annalen³⁾ sagt Traube: „Bakker hat zuerst darauf hingewiesen, dass nach der Theorie von van der Waals die moleculare Verdampfungswärme gleich sein müsste:

$$\lambda = \int_{v_{fl.}}^{v_{gas.}} K dv + p(v_{gas.} - v_{fl.}),$$

wenn $v_{fl.}$ und $v_{gas.}$ das Molecularvolumen im flüssigen und gasförmigen Zustande, K den inneren Druck und p den äusseren Atmosphärendruck bezeichnet.“

1) J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 730. 1893.

2) ϱ gleich innere Verdampfungswärme, v_1 und v_2 sind die specifischen Volumen der Flüssigkeit bez. des Dampfes.

3) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 297. 1902.

Auch hieraus würde man leicht folgern können, dass ich mit Hülfe des Ausdruckes:

$$K = \frac{a}{v^2}$$

durch Integration die Beziehung:

$$\varrho = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

gefunden hätte.

Es sei mir darum gestattet mitzuteilen, dass meine Arbeit fusst auf der Abhandlung von Gauss über Capillarität. Die Formeln des Potentials und der potentiellen Energie einer Flüssigkeit und eines Dampfes sind ausgedehnt auf sich bewegende und räumlich ausgedehnte kugelförmige Molecüle und hieraus wird der folgende Ausdruck für die Verdampfungswärme erhalten:

$\lambda = 2 \pi \psi(D) (\varrho_1 - \varrho_2)$ { D = Durchmesser des Molecüls},
wenn λ die innere Verdampfungswärme, ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten von Flüssigkeit und Dampf darstellen, während die Function ψ auf folgende Weise aus der Kräftefunction $f(r)$ zwischen zwei Maasseinheiten abgeleitet ist:

$$\int_r^\infty f(r) dr = \varphi(r); \quad - \int_r^\infty r^2 \varphi(r) dr = \psi(r).$$

Denselben Gegenstand habe ich schon früher¹⁾ behandelt.

Zur Zeit, als ich meine Arbeit publicirte, lagen noch nicht genügend Daten vor, um die Beziehung zu prüfen. Spätere Berechnungen lehrten, dass das Verhältnis:

$$\frac{\lambda}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad (\lambda = \text{innere Verdampfungswärme})$$

im allgemeinen mit der Temperatur abnahm, und das war zu erwarten, denn nur im Falle, dass die Molecüle sich nicht bei der Verdampfung ändern, soll die Beziehung gelten. Körper wie Quecksilber, Argon, Helium genügen wahrscheinlich dieser Voraussetzung. Weiter sagt Traube²⁾: „Es sei übrigens bemerkt, dass die Gleichung von Bakker

$$\lambda = \frac{a}{v} + R T$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 21. p. 497. 1896.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 303. 1902.

nicht im Einklang steht mit der Gleichung von Stefan, nach welcher durch Herstellung einer Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und Verdampfungswärme angenähert

$$\frac{1}{2} \lambda = K v = \frac{a}{r}$$

oder

$$\lambda = \frac{2a}{r}$$

zu setzen sein würde.“

Hierauf bezüglich bemerke ich, dass die Grösse a der Zustandsgleichung von van der Waals nicht dieselbe ist als das Verhältnis:

$$A = \frac{\lambda}{q_1 - q_2},$$

aber dass die Beziehung besteht:

$$A = a - T \frac{da}{dT},$$

wie ich gezeigt habe.¹⁾

Ähnliche Bemerkungen wie die von Stefan finden sich in „Die Continuität etc.“ von van der Waals (p. 31 u. 113) und später hat auch Kelvin in seinen „Popular Lectures“ ähnliche Betrachtungen gemacht. Jetzt ist aber bewiesen, dass die Spannung in der Capillarschicht eine Folge ist von der Differenz zwischen den Drucken senkrecht und parallel der Oberfläche der Flüssigkeit. Betrachtungen, wobei in einem Punkt der Capillarschicht nur *ein* Druck in Rechnung gezogen wird, sind also unvollständig.²⁾

Uebrigens können keine Berechnungen über die Capillarconstante gemacht werden, ohne eine Kräftefunction zwischen den Massepunkten vorauszusetzen, da die Capillarconstante unmittelbar zusammenhängt mit der Weise, in der das Potential sich in der Capillarschicht *ändert*. Die Capillarconstante ist eine Grösse *von ganz anderem Charakter* wie z. B. Moleculardruck oder Verdampfungswärme. Wählt man als Potentialfunction z. B. die Neumann'sche Function

$$f \frac{e^{-qr}}{r} \quad (f \text{ und } q \text{ sind Constanten}),$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 672. 1893.

2) Vgl. z. B. Journ. de Phys. (3) 9. p. 402. 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. 33. p. 483. 1900; Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles (2) 6. p. 762. 1901.

so ergibt sich, wenn θ den *thermischen* Druck darstellt ¹⁾, für die Capillarconstante:

$$H = \frac{\lambda}{\sqrt{a}} \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{\theta_1 - \theta + \varrho_1 \int \frac{d\theta}{\varrho} + \frac{1}{4a} \left\{ \int \frac{d\theta}{\varrho} \right\}^2 \frac{1}{\varrho} \frac{d\theta}{d\varrho} d\varrho^2},$$

$$\lambda = \frac{1}{\varrho}, \quad a = 2\pi f\lambda^2$$

(ϱ_1 = Dichte-Flüssigkeit; ϱ_2 = Dichte-Dampf).

Dagegen wird der Moleculardruck einfach:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2),$$

worin a die Function in der van der Waals'schen Zustandsgleichung bedeutet, oder gleich

$$p_1 + a\varrho_1^2 - (p_1 + a\varrho_2^2) = \theta_1 - \theta_2.$$

Während also K sehr einfach durch die thermischen Drucke in den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) darzustellen ist, wird der Ausdruck für H sehr verwickelt, und doch ist die Neumann'sche Potentialfunction die einfachste, wie ich gezeigt habe.

's Gravenhage, 28. September 1902.

1) J. Stefan schreibt p .

2) G. Bakker, Journ. de Phys. (4) 1. p. 112. 1902.

(Eingegangen 30. September 1902.)