

## Zur Theorie der Flüssigkeiten

Dr. **Gustav Jäger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1892.)

Zu wiederholten Malen habe ich schon auf die Bedeutung der Capillaritätsconstanten für die Theorie der Flüssigkeiten hingewiesen.<sup>1</sup> Im Folgenden sollen einige neue Beziehungen zwischen der Capillaritätsconstanten und den übrigen Eigenschaften der Flüssigkeiten dargelegt werden.

Bezeichnet  $p$  den äusseren,  $P$  den inneren Druck einer Flüssigkeit, so kann man nach der kinetischen Theorie schreiben:

$$p + P = \frac{RT}{v - b} = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b}, \quad (1)$$

wenn  $R$ ,  $R_1$  und  $b$  Constanten,  $T$  die absolute Temperatur,  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden,  $v$  das Volumen der Flüssigkeit bedeuten. Für den inneren Druck der Flüssigkeiten fanden wir als angenäherten Werth:

$$P = \frac{a_0 \rho}{2m} (1 - \varepsilon t) = P_0 (1 - \varepsilon t).^2$$

$a_0$  ist die Arbeit, welche eine Molekel der Flüssigkeit zur Überwindung der Capillarkräfte leisten muss, wenn sie in Dampfform übergeht,  $m$  die Masse der Molekel,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit. Ohne einen besonderen Fehler zu machen, können

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., Bd. XCIX., S. 699 ff., 860 ff., 1028 ff.; Bd. C., S. 245 ff., 494 ff., 1122 ff., 1233 ff.; Bd. CI., S. 103 ff.

<sup>2</sup> Diese Sitzungsber., Bd. XCIX., S. 867.

wir letztere als von der Temperatur unabhängig betrachten.  $\varepsilon$  ist der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten und  $P_0$  ist dann der innere Druck bei der Temperatur  $0^\circ$

Gleichung (1) können wir demnach schreiben:

$$p = \frac{R_1(1 + \varepsilon t)}{v - b} - P_0(1 - \varepsilon t). \quad (2)$$

Clausius<sup>1</sup> findet als Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{\vartheta}{(v + \beta)^2}$$

Hier ist also das  $b$ , d. i. das Volumen, welches die Molekeln wirklich einnehmen, durch  $\alpha$  ersetzt.  $\beta$  ist eine neue Constante und  $\vartheta$  ist eine Function der Temperatur  $T$  allein. Unsere Grösse für den inneren Druck  $P_0(1 - \varepsilon t)$  ist also hier durch  $\frac{\vartheta}{(v + \beta)^2}$  ersetzt, was scheinbar zu Widersprüchen führt. Doch erinnere ich daran, dass unsere Formel für den inneren Druck der Flüssigkeiten nur eine angenäherte ist, indem wir sie nur auf ein Temperaturintervall anwenden können, innerhalb dessen wir die Änderung der Capillaritätsconstanten gegenüber der Dichtenänderung als bei weitem überwiegend ansehen können. Für diese Beschränkung ändert sich nämlich auch in der Gleichung von Clausius die Grösse  $(v + \beta)^2$  nur sehr wenig, so dass man sie angenähert als constant betrachten kann gegenüber der Grösse  $\frac{RT}{v - \alpha}$ , deren Werth bei einer geringen Änderung des  $v$  sehr rasch variiert, da bei Flüssigkeiten  $v$  von  $\alpha$  nur noch wenig verschieden ist. Es ist mithin im letzten Gliede der Gleichung von Clausius lediglich die Temperaturfunction  $\vartheta$ , welche in Betracht kommt, und diese hat thatsächlich dieselbe Tendenz wie die unsrige.

Für das Verhalten der Kohlensäure genügt es,

$$\vartheta = \frac{c}{T}^2$$

Theorie der Gase, S.

Ebenda, S. 194.

zu setzen, d. h. die Function muss derartig beschaffen sein, dass sie mit wachsender Temperatur abnimmt, wie es ja thatsächlich auch mit der Capillaritätsconstanten der Fall ist. Gleichzeitig wissen wir aber auch, dass die Function, welche Clausius für die Kohlensäure verwenden konnte, sich bei den verschiedenen Flüssigkeiten nicht bewähren kann. Er war in der That genöthigt, andere Functionen einzuführen, als er seine Gleichung auf das Verhalten des Äthers und des Wassers anwandte. Er setzte für diese Fälle:

$$\vartheta = RT(AT^{-n} - B) = \frac{AR}{T^{n-1}} - BRT.!$$

$A, B, n$  sind neue Constanten,  $n$  ist grösser als Eins. Folglich haben wir auch hier eine Function, welche mit wachsender Temperatur kleiner wird, in Übereinstimmung mit unserer Formel. Dass sich die Formel von Clausius besser den Beobachtungen anschliesst als die unsrige, ist bei der grossen Zahl der Constanten, welche experimentell bestimmt werden, nicht zu verwundern. Es hiesse auch unsere Absicht vollständig verkennen, wenn man annehmen wollte, dass wir bezüglich der empirischen Genauigkeit grosse Erwartungen von unserer Gleichung hegen. So weit es sich aber um einen Einblick in das Wesentliche der Sache handelt, lässt uns Clausius mit seinen empirischen Formeln vollständig im Stiche, während wir gezeigt haben, dass es hauptsächlich die Capillaritätsconstante ist, welche hier ihren Einfluss geltend macht.

Nimmt man den inneren Druck der Flüssigkeiten als sehr gross gegenüber dem äusseren an, so ist es gestattet, den äusseren Druck ganz zu vernachlässigen. Das ist z. B. der Fall, wenn man die Wärmeausdehnung einer Flüssigkeit bei einem Drucke untersucht, der eine Atmosphäre nicht beträchtlich übersteigt. Für diesen Fall lässt sich Gleichung (2) schreiben:

$$\frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b} = P_0(1 - \varepsilon t),$$

oder:

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t}$$

Diese Gleichung gibt uns die Beziehung zwischen dem Volumen und der Temperatur einer Flüssigkeit. Sie lehrt uns gleichzeitig das Molecularvolumen  $b$  und den Quotienten  $\frac{R_1}{P_0}$  kennen, und sie gibt Resultate, welche mit der Beobachtung den Erwartungen entsprechend übereinstimmen. Zum Nachweise dessen sind in folgender Tabelle einige Beispiele angeführt. Die neben jeder Flüssigkeit angegebenen zwei Temperaturen sind jene, aus welchen  $b$  und  $\frac{R_1}{P_0}$  berechnet wurde. Die beobachteten Werthe sind Wüllner's Experimentalphysik (III., S. 77, 83, 84) entnommen.

Wasser (50°, 100°)

$t$	$v$ (beobachtet)	$v$ (berechnet)
30°	1·004	1·000
40	1·008	1·006
50	1·012	1·012
60	1·017	1·018
70	1·023	1·024
80	1·029	1·031
90	1·036	1·038
100	1·043	1·044

Äther (0° 30°)

0°	1·000	1·000
5	1·007	1·007
10	1·015	1·014
15	1·023	1·022
20	1·031	1·030
25	1·040	1·039
30	1·048	1·048

## Äthylalkohol (0°, 70°)

$t$	$\nu$ (beobachtet)	$\nu$ (berechnet)
0°	1·000	1·000
10	1·011	1·009
20	1·021	1·019
30	1·032	1·030
40	1·044	1·042
50	1·056	1·054
60	1·069	1·068
70	1·083	1·083

## Methylalkohol (0°, 60°)

0°	1·000	1·000
10	1·011	1·010
20	1·023	1·021
30	1·036	1·035
40	1·048	1·046
50	1·061	1·060
60	1·075	1·075

## Schwefelkohlenstoff (0° 40°)

0°	1·000	1·000
10	1·011	1·010
20	1·024	1·023
30	1·036	1·035
40	1·049	1·049

## Chloroform (20°, 50°)

20°	1·024	1·024
30	1·038	1·037
40	1·051	1·052
50	1·069	1·069

## Aceton (20°, 50°)

20°	1·028	1·028
30	1·043	1·042
40	1·059	1·057
50	1·075	1·075

Wir haben hier also thatsächlich eine vollkommen befriedigende Bestätigung unserer Theorie. Beziehen wir die Rechnung auf eine constante Molekelzahl, so ist für Gase nach der Avogadro'schen Regel  $R_1$  eine constante Grösse. Bei Flüssigkeiten ist dies nicht mehr der Fall. Die Ursache liegt darin, dass für die Flüssigkeiten eine andere progressive Geschwindigkeit der Molekeln existirt, als für die Gase. Umgekehrt ist uns daher durch die Grösse  $\frac{R_1}{P_0}$  ein Anhaltspunkt gegeben, die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln zu finden, da die Grösse des inneren Druckes  $P_0$  auf mehrfache Weise ermittelt werden kann.

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln finden wir folgendermassen. Nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ist.

$$pv \doteq RT = R_1(1 + \alpha t) = \frac{Nmu^2}{3}$$

$Nm$  ist die in Betracht kommende Gasmasse,  $u^2$  das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Molekeln. So lange nun die Constitution eines Körpers sich nicht wesentlich ändert, kann man angenähert annehmen, dass  $u^2$  proportional  $1 + \alpha t$  ist, mithin:

$$u^2 = u_0^2(1 + \alpha t),$$

oder

$$R_1 = \frac{Nmu_0^2}{3}$$

Zeigt es sich nun, dass bei den Flüssigkeiten die  $R_1$  sowohl unter einander als auch mit den  $R_1$  der entsprechenden Dämpfe nicht gleich sind, so geht daraus hervor, dass für die Flüssigkeiten  $u_0^2$  einen anderen Werth hat als für die Dämpfe; und zwar, wenn einem Dampfe der Werth  $R'_1$ , der zugehörigen Flüssigkeit der Werth  $R_1$  entspricht, so ist:

$$\frac{R_1}{R'_1} = \frac{u_0^2}{u'^2_0}$$

Da sich nun  $R'_1$  und  $u_0^2$  des Dampfes leicht ermitteln lassen, desgleichen auf dem obigen Wege  $R_1$ , so ist  $u_0$ , d. i. die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln gegeben.

In folgender Tabelle sind die auf diese Weise gewonnenen Werthe zusammengestellt, welche sich immer auf die Masse einer Grammmolekel Flüssigkeit beziehen. Für den inneren Druck  $P_0$  sind die Mittelwerthe aus den verschiedenen Angaben genommen, welche sich in den bereits eingangs erwähnten Abhandlungen vorfinden. Die Constante  $R'_1$  für die Gase wurde gleich  $2268 \cdot 10^7$  gesetzt.

	$\frac{R_1}{P_0}$	$b$	$P_0$ (C.G.S.)	$R_1$		$u_0^2$
Wasser	1·396	16 35	$276 \cdot 10^7$	$385 \cdot 10^7$	$253 \cdot 10^2$	$614 \cdot 10^2$
Äther	13·71	86·86	45	617	158	303
Äthylalkohol	7·075	49·69	57	403	161	382
Methylalkohol	5·294	34·01	67	355	181	458
Schwefelkohlenstoff	8·02	50·74	87	698	165	298
Chloroform	10·49	67·92	74	776	138	236
Aceton	9·700	61·77	64	621	180	344

Es ergibt sich also übereinstimmend mit den Resultaten einer anderen von mir angegebenen Methode,<sup>1</sup> dass die progressive Geschwindigkeit der Molekeln im flüssigen Zustande bei weitem geringer ist, als im gasförmigen.

Nach Stefan<sup>2</sup> lässt sich die Grundgleichung der Hydrostatik schreiben:

$$vdp = Sds,$$

wenn  $v$  das spezifische Volumen,  $p$  der Druck,  $S$  die Kraft, welche auf die Masseneinheit der Flüssigkeit wirkt, und  $s$  der Weg ist, auf welchem die Kraft wirksam ist.  $Sds$  ist dann die Arbeit, welche bei der Verschiebung der Masseneinheit Flüssigkeit um den Weg  $ds$  die Kräfte leisten. Ist das Gesetz der Abhängigkeit zwischen  $v$  und  $p$  bekannt, so lässt sich  $v$  als Function von  $p$  darstellen, und die Gleichung ist integrirbar. Es ergibt sich dann:

Diese Sitzungsber., XCIX. S. 865.; C. S. 268 ff.

Wied. Ann. XXIX. S. 658.

$$\int_{p_1}^{p_2} v dp = A;$$

hiebei ist  $A$  die Arbeit, welche die Kräfte leisten, wenn man die Masseneinheit Flüssigkeit von einer Stelle der Flüssigkeit unter dem Drucke  $p_1$  zu einer anderen unter dem Drucke  $p_2$  überführt. Wenden wir diese Gleichung auf die Verdampfung der Flüssigkeiten an, so ist  $A$  jene Arbeit, welche bei der Überführung der Masseneinheit Flüssigkeit in die Dampfform zur Überwindung der Capillarkräfte geleistet werden muss. Wir erhalten somit:

$$\int_{p_1}^{p_2} v dp = \frac{a}{m},$$

wenn die bewusste Arbeit, welche die Molekel von der Masse  $m$  leisten muss, gleich  $a$  ist.

Durch diese Betrachtung ist uns ein Mittel gegeben, die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur zu finden. Abermals wollen wir unsere Untersuchungen auf ein nicht zu grosses Temperaturintervall, welches noch weit vom kritischen Punkte entfernt ist, beschränken. Wir können dann für die Flüssigkeit die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b} \quad (3)$$

setzen, jetzt unter  $p$  die Summe des inneren und äusseren Druckes verstehend. Für die Dampfform wollen wir das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz als gültig annehmen, also:

$$pv = R'_1(1 + \alpha t).$$

Würde man die Gleichung (3) auch für den Dampf annehmen, so würde man mit Vernachlässigung des  $b$  gegen  $v$

$$pv = R_1(1 + \alpha t)$$

erhalten. Der Unterschied liegt also lediglich in den Constanten  $R_1$  und  $R'_1$ . Das heisst nun: Nehme ich die Gleichung (3) als gültig für den flüssigen und dampfförmigen Zustand an, so wird das Resultat, welches ich für den Dampfdruck aus den Rech-



nungen gewinne, noch mit einem constanten Factor zu multipliciren sein, welcher durch das Verhältniss  $\frac{R'_1}{R_1}$  gegeben ist.

Wir haben mithin:

$$\int_{p_1}^{p_2} v dp = \int_{p_1}^{p_2} \left[ b + \frac{R_1(1 + \alpha t)}{p} \right] dp = b(p_2 - p_1) + R_1(1 + \alpha t) l \frac{p_2}{p_1} = \frac{a_0}{m} (1 - \varepsilon t),$$

indem wir wiederum:

$$a = a_0(1 - \varepsilon t)$$

setzen. Ohne einen besonderen Fehler zu machen, können wir bei dem innern Drucke der Flüssigkeiten,

$$p_2 - p_1 = P_0(1 - \varepsilon t),$$

den äusseren Druck  $p_1$  gegenüber  $p_2$  vernachlässigen. Wir erhalten sodann:

$$l \frac{P_0(1 - \varepsilon t)}{p_1} = \frac{a_0}{R_1 m} \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t} - \frac{b P_0}{R_1} \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t} = k^2 \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t},$$

wenn:

$$\frac{a_0}{R_1 m} - \frac{b P_0}{R_1} = k^2$$

Schliesslich erhalten wir:

$$p_1 = P_0(1 - \varepsilon t) e^{-k^2 \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t}}$$

Diese Gleichung gibt uns nach obigen Überlegungen nun nicht den Dampfdruck der Flüssigkeit an, sondern einen ihr proportionalen Werth.

Multipliciren wir  $p_1$  noch mit dem Factor  $\frac{R'_1}{R_1}$  so erhalten wir den Dampfdruck.

$$d = \frac{P_0 R'_1}{R_1} (1 - \varepsilon t) e^{-k^2 \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t}} \quad (4)$$

In dieser Gleichung kennen wir die theoretische Bedeutung einer jeden der vorkommenden Constanten.

In meiner Abhandlung »Zur Theorie der Dampfspannung« habe ich gezeigt, dass sich der Dampfdruck durch:

$$d = C(1 + \gamma t) \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$k \sqrt{\frac{1-\epsilon t}{1+\alpha t}}$$

darstellen lässt.<sup>1</sup> Zur Integration wurde die Formel:

$$\int_x^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{e}{2x} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{x^2+1} + \frac{1}{4} \frac{1}{(x^2+1)(x^2+2)} - \dots \right]$$

benützt. Wie ich an verschiedenen Beispielen gezeigt habe, stellt die angeführte Gleichung den Gang der Dampfspannung mit der Temperatur sehr gut dar.<sup>2</sup> Wiederum können wir in erster Annäherung die Grösse:

$$\frac{1}{2x} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{x^2+1} + \dots \right]$$

durch eine lineare Function der Temperatur ersetzen, wodurch wir dann sofort die Gleichung (4) erhalten. Ich halte es daher für überflüssig, erst an besonderen Beispielen zu zeigen, wie weit Gleichung (4) mit der Beobachtung übereinstimmt.

Was nun die Berechnung der Constanten  $P_0$  und  $k^2$  aus bekannten Dampfspannungen betrifft, so ist zu bemerken, dass

$P_0$  eine sehr grosse,  $e^{-k^2 \frac{1-\epsilon t}{1+\alpha t}}$  eine sehr kleine Zahl ist. Das hat zur Folge, dass bei der nur angenäherten Giltigkeit der Gleichung (4)  $P_0$  beträchtlich von einander abweichende Werthe annehmen kann, ohne dass dadurch das Resultat für die Dampfspannung wesentlich anders würde. Zur genaueren Berechnung der Grösse  $P_0$  ist also die Gleichung nicht geeignet. Anders ist es mit  $k^2$ . Da selbiges als Potenzexponent auftritt, genügt eine geringe Änderung seines Werthes, um eine verhältnissmässig grosse Änderung des  $P_0$  auszugleichen. Wir werden daher nicht sehr weit am Ziele vorbeischiessen, wenn wir  $k^2$  nach

Diese Sitzungsber., XCIX. S. 681

Diese Sitzungsber., C. S. 262 ff.

Gleichung (4) bestimmen. Es ist dies für uns wichtig, weil wir  $k^2$  auch theoretisch berechnen können und somit darin einen Prüfstein für den Werth unserer Theorie haben.

Wie ich nämlich gezeigt habe, ist der innere Druck einer Flüssigkeit

$$P_0 = \frac{a_0 \rho_0}{2m} \cdot 1$$

Folglich können wir schreiben:

$$k^2 = \frac{a_0}{m R_1} - \frac{b P_0}{R_1} = \frac{2 P_0}{\rho_0 R_1} - \frac{b P_0}{R_1}$$

Da  $\rho_0$  die Dichte der Flüssigkeit bei  $0^\circ$  ist, das Verhältniss  $\frac{P_0}{R_1}$  sowie die Constante  $b$  aber, wie oben gezeigt wurde, aus der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten gefunden werden kann, so ist  $k^2$  bestimmt. Es ist nun  $\rho_0 = \frac{1}{v_0}$ , und aus der Gleichung

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha t}{1 - \epsilon t}$$

folgt:

$$v_0 = b + \frac{R_1}{P_0}$$

Es sind uns also in der bereits oben angeführten Tabelle alle Stücke für eine Reihe von Flüssigkeiten gegeben, welche zur Berechnung von  $k^2$  nöthig sind. In folgender Tabelle sind die so berechneten Werthe von  $k^2$  (I) mit jenen, welche man aus den Dampfspannungen findet (II), zusammengestellt.

	$k^2$ (I)	$k^2$ (II)
Wasser	13·7	13 1
Äther	8·3	5·5
Äthylalkohol	9·0	10·1
Methylalkohol	8·4	9·3
Schwefelkohlenstoff	8·3	7 1
Chloroform.	8·5	7·2
Aceton	8·4	7 1

Wir müssen die Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gefundenen  $k^2$  als eine sehr befriedigende ansehen. Eine einzige grössere Abweichung weist der Äther auf. Das kann uns jedoch nicht Wunder nehmen, da ja bei dieser Flüssigkeit die gemachten Vernachlässigungen schon sehr ins Gewicht fallen.

Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten muss nun auch die Möglichkeit gewähren, den Compressionscoefficienten  $\alpha$  zu berechnen. Denselben gewinnen wir aus der Gleichung:

$$v = v_0(1 - \alpha p),$$

wobei unter  $v$  und  $v_0$  wieder entsprechende Volumina zu verstehen sind. Nach Gleichung (1) ist

$$v = b + \frac{R_1(1 + \alpha t)}{P + p} = b + \frac{R_1(1 + \alpha t)}{P(1 + \frac{p}{P})} = b + \frac{R_1(1 + \alpha t)}{P} \left(1 - \frac{p}{P}\right),$$

indem  $p$  gegen  $P$  eine sehr kleine Grösse ist, so dass alle Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Nach dieser Gleichung ist nun

$$v_0 = b + \frac{R_1(1 + \alpha t)}{P}$$

Wir können daher schreiben:

$$v = v_0 \left[ 1 - \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v_0 P^2} p \right],$$

woraus folgen würde:

$$\alpha = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v_0 P^2}$$

Berechnen wir nun  $\alpha$  aus den Werthen von  $R_1$  und  $P$ , wie wir sie etwa aus der Wärmeausdehnung und anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten bestimmt haben, so ergibt sich ein bei weitem grösserer Werth des Compressionscoefficienten als durch das Experiment. Man könnte dadurch versucht werden, die bisherige Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung als blossen Zufall anzusehen, böte sich für das abweichende Verhalten des Compressionscoefficienten nicht eine sehr natürliche Erklärung dar.

Bei der Aufstellung der Zustandsgleichung nach der kinetischen Theorie erklären wir den Druck als Resultat der Stösse, welche die Molekeln gegen die Gefässwand ausüben. Diese Stösse schreiben wir lediglich der Progressivbewegung des Schwerpunktes der Molekeln zu. Ausser der vorwärtsschreitenden Bewegung des Schwerpunktes vollführt aber die Molekel noch sogenannte innere Bewegungen, wie etwa Oscillationen der Atome gegeneinander und Rotationen um den Schwerpunkt. Letztere Bewegungen kommen für das Zustandekommen des äusseren Druckes nicht in Betracht, solange der Molekel ein genügender Spielraum für die Progressivbewegung gegeben ist. Wird aber das Volumen so klein, dass die mittlere Weglänge der Molekeln gleich der Oscillationsweite der einzelnen Atome wird, so ist bezüglich des äusseren Druckes der Effect der, als würden sich die einzelnen Atome frei bewegen können. Daraus resultirt aber für die Zustandsgleichung, dass die Werthe von  $b$  und  $R_1$  vollständig andere, und zwar bedeutend grössere werden. Bei Flüssigkeiten unter geringem äusseren Drucke hat es nun den Anschein, dass die Molekular- und Atombewegungen gerade bei dem genannten Grenzpunkte angelangt sind, so dass bei der Wärmeausdehnung hauptsächlich noch die Molekularbewegungen in Betracht kommen, für die mechanische Compression der Flüssigkeiten jedoch die Atombewegung stark ins Gewicht fällt.

Die Gleichung für die Wärmeausdehnung

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t}$$

lehrt uns  $\frac{R_1}{P_0}$  finden. Würde die Atombewegung nicht in Betracht kommen, so könnte man aus:

$$\alpha = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v_0 P_0^2 (1 - \varepsilon t)^2}$$

die Grösse  $\frac{R_1}{P_0^2}$  ermitteln und somit  $P_0$  ohne weiters berechnen.

Nach den bereits gemachten Erwägungen kann der so erhaltene Werth von  $P_0$  nicht richtig sein. Er fällt thatsächlich viel zu

gross aus. Das ist auch die Ursache, warum aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

auf Flüssigkeiten angewandt, für  $\frac{a}{v^2}$  ein viel grösserer Werth folgt, als der innere Druck der Flüssigkeit in Wirklichkeit ausmacht.

Vernachlässigen wir die Volumsausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur gegenüber der damit verbundenen Änderungen der Capillaritätsconstanten, sowie der Wärmeausdehnung der Gase, so können wir den Compressionscoefficienten darstellen durch.

$$\kappa = \kappa_0 \frac{1 + \alpha t}{(1 - \varepsilon t)^2}$$

Nach dieser Formel müssen also die Compressionscoefficienten mit wachsender Temperatur sehr rasch zunehmen, und zwar nicht nur für den idealen Fall, dass für den äusseren Druck bloss die Molekularbewegung massgebend sei, sondern auch für den bereits erörterten allgemeinen Fall der Theilnahme der Atombewegung am äusseren Drucke. Nur kann dann  $\varepsilon$  nicht mehr als Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten allein aufgefasst werden, sondern es stellt dann eine analoge Grösse dar, welche aus den Atombewegungen mit resultirt. Der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten gibt nämlich gleichsam ein Mass für die Lockerung des Zusammenhalts der Molekeln mit der Temperatur an. Denselben Einfluss hat aber auch die Temperatur auf den Zusammenhalt der Atome. Vergleichen wir nun die beobachteten Änderungen des Compressionscoefficienten der Flüssigkeiten mit den Resultaten obiger Formel, so finden wir in der That bei den meisten Flüssigkeiten insoweit Übereinstimmung, als der Compressionscoefficient mit der Temperatur sehr rasch zunimmt. Aus folgender Tabelle ist das leicht ersichtlich. Dieselbe ist Wüller's Lehrbuch der Experimentalphysik entnommen und enthält die Beobachtungen Amagat's.<sup>1</sup>

Methylalkohol..	..bei 14°7 C.	0·000104,	bei 100° C.	0·000221
Äthylalkohol..	14	0·000101,	99°4	0·000202
Amylalkohol.	13·8 »	0·000082,	99	0·000154
Schwefelkohlenstoff..	15·6	0·000087,	100	0·000174
Aceton..	14	0·000110,	99	0·000280

»Die Werthe steigen demnach bei der Temperatur des siedenden Wassers auf mehr als das Doppelte des Werthes bei gewöhnlicher Temperatur. Für Chloroform erhält Amagat bei 100° den Werth 0·000211, so dass gegenüber dem von Grassi gefundenen Werthe 0·0000625 bei 8°5 die Compression auf mehr als das Dreifache zunähme. Eine ebensolche Zunahme hat Amagat bei Äthyläther selbst beobachtet, er findet für 13°7 den Werth  $\alpha = 0·000167$ , für die Temperatur 99° dagegen 0·000550, also mehr als das Dreifache«.

Wie bei fast allen Eigenschaften der Flüssigkeiten ist es wiederum die meist untersuchte, das Wasser, welche sich der Regel nicht fügt. So weit man den dahin gehenden Versuchen Vertrauen schenken kann, besitzt diese Flüssigkeit sogar einen mit zunehmender Temperatur kleiner werdenden Compressionscoëfficienten. Es liegt mir ferne, dafür eine Erklärung geben zu wollen, doch liesse sich eine solche leicht durch Annahme von zweierlei Molekeln im Wasser aufstellen nach dem Vorgange Röntgen's zur Erklärung der verschiedenen Anomalien des Wassers.<sup>1</sup>

Was die dargelegten theoretischen Anschauungen über die Eigenschaften der Flüssigkeiten von den Versuchen unterscheidet, welche man bezüglich der Gastheorie gemacht hat, ist wesentlich der Umstand, dass wir von vornherein auf eine strenge Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung in quantitativer Hinsicht Verzicht leisteten. Und ich glaube, dass es für die weitere Ausbildung der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten vorläufig angezeigt ist, auf diesem Standpunkte zu beharren. Haben wir so einmal das Wesentliche für die Erklärung der Eigenschaften des flüssigen Zustandes gewonnen, so wird die Aufgabe, auch in quantitativer Hinsicht Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herzustellen, keine zu schwierige mehr sein.

<sup>1</sup> Wied. Ann. S. 91 ff.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Zur Theorie der Flüssigkeiten. 920-934](#)