

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND IX.

---

**I. Ueber das Verhalten der Kohlensäure  
in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur;  
von R. Clausius.**

(Vorgetragen auf der 52. Versammlung deutscher Naturforscher und  
Aerzte am 19. Sept. 1879.)

---

Die Gase folgen bekanntlich in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur mit einer gewissen Annäherung dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze, welche sich gemeinsam durch folgende Gleichung ausdrücken lassen, worin  $p$  den Druck,  $v$  das Volumen und  $T$  die absolute Temperatur darstellt, und  $R$  eine von der Natur des Gases abhängige Constante ist:

$$(1) \quad pv = RT.$$

Die Annäherung an diese Gesetze ist um so grösser, je weiter das betreffende Gas von seinem Condensationspunkte entfernt ist. Bei den Gasen, welche unter gewöhnlichen Umständen so weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, dass man bis vor kurzem ihre Condensation nicht hatte bewirken können, und welche man daher permanente Gase nannte, ist die Annäherung so gross, dass man lange Zeit geglaubt hat, sie folgten diesen Gesetzen wirklich genau, bis zuerst Regnault durch seine bekannten ausgezeichneten Untersuchungen<sup>1)</sup> kleine Abweichungen nachwies. Etwas später zeigte Natterer<sup>2)</sup>, dass man bei Anwendung sehr grosser Druckkräfte sehr bedeutende Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze erhält, und zwar

---

1) Regnault, Mém. de l'Acad. des sciences. **21.** 1847.

2) Natterer, Wien. Ber. **5.** p. 351. 1850; **6.** p. 557. 1851 u. **12.** p. 199. 1854.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IX.

waren die von ihm beobachteten Abweichungen anderer Art, als die von Regnault gefundenen. Während nämlich Regnault bei allen von ihm untersuchten Gasen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, gefunden hatte, dass der Druck langsamer zunimmt als die Dichtigkeit, stellte sich bei den Versuchen von Natterer heraus, dass bei sehr grossem Drucke die Sache sich umkehrt, und der Druck schneller zunimmt als die Dichtigkeit. Bei atmosphärischer Luft, Stickstoff und Kohlenoxydgas erreichte der Druck schon eine Grösse von etwa 3000 Atmosphären, als die Dichtigkeit erst die 700- bis 800-fache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeit geworden war.

Ueber die Gründe, auf welchen diese Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze beruhen, sprach ich mich in meiner 1857 veröffentlichten Abhandlung „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, folgendermassen aus<sup>1)</sup>:

„Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen.

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämtlichen

---

1) Clausius, Pogg. Ann. **100.** p. 358. 1857 und Abhandlungensammlung **2.** p. 235.

Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen voneinander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines andern oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung und Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.“

Die in dieser Stelle erwähnten, nach verschiedenen Richtungen hin eintretenden Abweichungen müssen sich, sofern man bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen den Druck betrachtet, darin äussern, dass dieser entweder grösser oder kleiner ist, als er, wenn man vom sehr verdünnten Zustande des Gases ausgeht, nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze sein sollte. Der oben unter 1) angeführte, von den Molecülen wirklich ausgefüllte Raum bedingt eine Vermehrung des Druckes, indem durch ihn bei einem gegebenen Volumen des Gases der für die Bewegung der Molecüle freie Raum verkleinert, und demgemäss die Anzahl der Stösse vergrössert wird. Die unter 3) angeführten Molecularkräfte bewirken beim Vorherrschen der Anziehung eine Verminderung des Druckes. Der unter 2) angeführte Umstand, nämlich die während eines Stosses vergehende Zeit, hat eine complicirtere Wirkung, indem beim Gegeneinanderfliegen zweier Molecüle

zunächst eine Beschleunigung und darauf erst die Verzögerung und Umkehrung der Bewegung eintritt. Man kann daher bei der auf die Gesamtwirkung gerichteten Betrachtung die Wirkung dieses Umstandes theils der des ersten, theils der des letzten Umstandes anschliessen.

Von den beiden entgegengesetzten Wirkungen der Druckvermehrung und Druckverminderung kann je nach Umständen die eine oder die andere überwiegen. Die oben angeführten Versuche von Regnault und Natterer ergeben beim Wasserstoff durchweg ein Ueberwiegen der Druckvermehrung, während sie bei den anderen Gasen erkennen lassen, dass bei geringeren Dichtigkeiten die Druckverminderung und bei grösseren Dichtigkeiten die Druckvermehrung überwiegt.

Noch complicirter wird das Verhalten eines Stoffes, wenn er bei der Verdichtung nicht immer gasförmig bleibt, sondern seinen Aggregatzustand ändert, indem er flüssig wird.

Ueber den Zusammenhang dieses Vorganges mit den vorher besprochenen Vorgängen sind in neuerer Zeit sehr schöne Versuche von Andrews angestellt, indem er Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen starken Verdichtungen unterwarf und die dabei stattfindende Druckzunahme beobachtete.<sup>1)</sup> Er fand dabei, dass ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Kohlensäure stattfindet, je nachdem die Temperatur über oder unter  $31^{\circ}$  liegt. Ueber  $31^{\circ}$  zeigen sich nur die oben erwähnten Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, unter  $31^{\circ}$  aber tritt bei einem gewissen Drucke die Condensation ein.

Andrews hat die von ihm beobachteten Beziehungen zwischen Druck und Volumen durch Curven dargestellt, welche Druck und Volumen als Abscissen und Ordinaten haben. Die auf Temperaturen über  $31^{\circ}$  bezüglichen Curven zeigen einen stetigen Verlauf; die auf Temperaturen

1) Andrews, Phil. Trans. for 1869, p. 575.

unter  $31^{\circ}$  bezüglichlichen dagegen sind gebrochen, indem bei abnehmendem Volumen anfänglich der Druck wächst, von einem gewissen Volumen an aber, bei welchem die Condensation beginnt, die folgende Volumenabnahme ohne Druckzunahme stattfindet, und erst bei einem viel kleineren Volumen, bei dem die ganze Masse flüssig ist, der Druck wieder mit abnehmendem Volumen zu wachsen beginnt, welches Wachsen dann sehr schnell geschieht. Der Theil der Curve, welcher dem Condensationsvorgange entspricht, ist eine gerade Linie, mit welcher die stetig gekrümmten Theile an beiden Enden zusammentreffen. Eine kleine, an dem einen Ende der Geraden von Andrews gezeichnete Krümmung scheint auf etwas Luftbeimischung zu beruhen und kann daher hier unberücksichtigt bleiben.

Zwei Jahre später<sup>1)</sup> hat James Thomson, dessen sinnreiche Betrachtungen schon so viel zur Erweiterung der mechanischen und physikalischen Wissenschaft beigetragen haben, die Curven von Andrews dadurch ergänzt, dass er an den Stellen, wo sich dort eine gerade Linie befindet, eine gekrümmte Linie hinzugefügt hat, die sich an die beiden gekrümmten Theile der von Andrews gegebenen Curve in stetiger Weise anschliesst und einen allmählichen Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand darstellt, bei welchem stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befindet, eine Art des Ueberganges, welche theoretisch denkbar ist, aber in der Wirklichkeit deshalb nicht vorkommen kann, weil sie Zwischenzustände enthält, in denen kein stabiles, sondern nur ein labiles Gleichgewicht besteht.

Auf Taf. II Fig. 1 ist die von Andrews gegebene Figur mit den von J. Thomson hinzugefügten, punktirt gezeichneten Ergänzungscurven wiedergegeben. Nur ist das äussere Arrangement der Figur in einer zuerst von Maxwell in Anwendung gebrachten Weise geändert. Andrews hat nämlich in seiner Figur den Druck durch

---

1) Proc. of Roy. Soc. of London. Nov. 1871.

die Abscissen und das Volumen durch die Ordinaten dargestellt. Nun ist es aber in der mechanischen Wärmetheorie Brauch, das Volumen durch die Abscissen und den Druck durch die Ordinaten darzustellen, und diesem Brauche gemäss ist die Figur umgezeichnet.

In den zu den Temperaturen  $13,1^{\circ}$  und  $21,5^{\circ}$  gehörenden Curven sind  $ae$  und  $fk$  die oben erwähnten, dem Condensationsvorgange entsprechenden geraden Linien, welche J. Thomson durch die punktirt gezeichneten gekrümmten Linien  $abcde$  und  $fghik$  ersetzt hat.

J. Thomson hat seinen Schluss über die Gestalt dieser Linien nur aus der Gestalt der zu den höheren Temperaturen gehörenden Curven von Andrews gezogen, indem er verfolgte, wie diese letzteren sich bei der Annäherung an die Temperatur von  $31^{\circ}$  allmählich ändern, und dann dieselbe Art der Aenderung auch unter  $31^{\circ}$  fortsetzte. Auf eine Untersuchung der Gründe für diese eigenthümliche Gestaltung der Druckcurven und auf die Bildung eines ihnen entsprechenden mathematischen Ausdruckes ist er nicht eingegangen.

Was diesen letztern Punkt, nämlich die mathematische Behandlung des Gegenstandes, anbetrifft, so sind theils vor, theils nach der von Andrews ausgeführten experimentellen Untersuchung von verschiedenen Autoren Versuche gemacht, die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze durch eine Gleichung auszudrücken.

Rankine<sup>1)</sup> hat an Stelle von (1) eine Gleichung aufgestellt, mit welcher auch eine von W. Thomson und Joule<sup>2)</sup> aus ihren Versuchen über die bei der Ausdehnung von Gasen stattfindende Temperaturänderungen abgeleitete Gleichung sehr nahe übereinstimmt, und welche sich in ihrer einfachsten Form so schreiben lässt:

---

1) Siehe Phil. Trans. for 1854, p. 336.

2) Thomson u. Joule, Phil. Trans. 1862, p. 579.

$$(2) \quad p v = R T - \frac{c}{T v},$$

worin  $c$  ebenso, wie  $R$ , eine Constante bedeutet.

Hirn<sup>1)</sup> hat mit der Gleichung (1) eine Umbildung vorgenommen, bei welcher die beiden oben erwähnten Umstände, welche vorzugsweise die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze veranlassen, nämlich das Volumen der Molecüle und ihre gegenseitige Anziehung durch Einführung besonderer Grössen zur Geltung gebracht sind. Die von ihm gebildete Gleichung, welche nicht nur auf Gase, sondern auch auf Körper von anderen Aggregatzuständen anwendbar sein soll, lautet:

$$(3) \quad (p + r) (v - \psi) = R T.$$

Hierin bedeutet  $\psi$  „la somme de volumes des atomes“ und  $r$  „la somme des actions internes“, welche letztere Grösse er auch „la pression interne“ nennt. Bei der weitem Behandlung dieser Gleichung, durch welche Hirn die Grössen  $\psi$  und  $r$  zu bestimmen sucht, macht er Schlüsse, welche mir nicht gerechtfertigt zu sein scheinen, und deren Resultat daher auch meiner Ansicht nach der Wirklichkeit nicht entspricht.

Recknagel hat in einer 1871 erschienenen und 1872 noch vervollständigten Abhandlung<sup>2)</sup> an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, welche äusserlich mit der von Rankine aufgestellten Gleichung übereinstimmt. Sie hat die Form:

$$(4) \quad p v = R T \left( 1 - \frac{B_t}{v} \right),$$

worin  $R$  eine Constante und  $B_t$  eine Temperaturfunction bedeutet. Diese letztere hat Recknagel anders bestimmt als Rankine, indem sie nach ihm der absoluten Temperatur direct und dem dieser Temperatur entsprechenden

1) Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur*, seconde édition 1865. 1. p. 195; troisième édition 2. p. 211.

2) Recknagel, *Pogg. Ann. Ergbd.* 5. p. 563 u. 145. p. 469. 1872.

Drucke des gesättigten Dampfes des gegebenen Stoffes umgekehrt proportional sein soll.

J. D. van der Waals hat in einer nach der Veröffentlichung der oben citirten Versuche von Andrews erschienenen, sehr interessanten Schrift<sup>1)</sup> an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, in welcher, wie bei Hirn, die beiden Umstände, der von den Molecülen erfüllte Raum und die gegenseitige Anziehung der Molecüle, berücksichtigt sind, und welche folgende Form hat:

$$(5) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

oder nach  $p$  aufgelöst:

$$(5a) \quad p = R \frac{T}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

worin  $R$ ,  $a$  und  $b$  Constante sein sollen. Die Werthe dieser Constanten hat van der Waals für Kohlensäure folgendermassen bestimmt<sup>2)</sup>, wobei als Einheit des Druckes eine Atmosphäre und als Einheit des Volumens dasjenige Volumen angenommen ist, welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre beim Gefrierpunkte einnimmt. Die in dem Werthe der ersten Constanten als Nenner stehende Grösse  $T_0$  stellt die dem Gefrierpunkte entsprechende absolute Temperatur, also angenähert die Zahl 273 dar.

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \frac{1,00646}{T_0}, \\ a = 0,00874, \\ b = 0,0023. \end{array} \right.$$

Diese Gleichung, welche ihrer Form nach ausserordentlich einfach ist, gibt Druckcurven, welche den von Andrews construirten und von J. Thomson vervollständigten Curven ihrer Gestalt nach gut entsprechen, und den charakteristischen Unterschied zwischen den Gestalten,

1) Van der Waals, Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand, Leiden 1873, p. 56.

2) Van der Waals, p. 76 seiner Schrift.



welche zu Temperaturen über und unter  $31^{\circ}$  gehören, ebenfalls zeigen.

Was aber die genauere numerische Uebereinstimmung der aus dieser Gleichung berechneten Werthe von  $p$  mit den von Andrews beobachteten Werthen anbetrifft, so hat schon van der Waals selbst die Bemerkung gemacht, dass bei solchen Volumen, die kleiner als 0,0046 sind, der Werth von  $b$  nicht mehr als constant betrachtet werden dürfe, sondern mit abnehmendem Volumen verkleinert werden müsse. Welches aber die Function des Volumens sei, durch die man  $b$  darzustellen habe, sei ihm noch nicht geglückt, zu finden.<sup>1)</sup>

Dazu kommen noch andere Abweichungen, die sich erst später herausstellen konnten. Nach der Veröffentlichung der Schrift von van der Waals hat nämlich das zur Vergleichung mit den berechneten Werthen geeignete Beobachtungsmaterial eine grosse und wichtige Bereicherung erfahren, indem Andrews seine Untersuchungen fortgesetzt und im Jahre 1876 drei neue Beobachtungsreihen für die Temperaturen  $6,5^{\circ}$ ,  $64^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  veröffentlicht hat<sup>2)</sup>, welche die früher veröffentlichten an Ausdehnung weit übertreffen und auch wohl eine erhöhte Genauigkeit besitzen. Bei der Vergleichung mit diesen Versuchen zeigt sich, dass die von van der Waals aufgestellte Gleichung mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, und auch nicht durch eine Veränderung der den Constanten beigelegten Werthe zur Uebereinstimmung gebracht werden kann, sondern dass sie dazu einer wesentlicheren Modification bedarf.

Der Hauptgrund dieser Abweichungen scheint mir folgender zu sein. Van der Waals hat es als selbstverständlich angenommen, dass die gegenseitige Anziehung der Molecüle von der Temperatur unabhängig sei und also nur eine Function des Volumens sein könne. Danach müsste, wenn eine Quantität des Gases bei constantem

1) Van der Waals, p. 78 und 52 seiner Schrift.

2) Andrews, Phil. Trans. for 1876, p. 421

Volumen erwärmt würde, die Molecularanziehung unverändert bleiben. Dieses würde allerdings richtig sein, wenn die Bewegung der Gasmolecüle bei niedrigerer und höherer Temperatur sich nur durch die verschiedene Grösse der mittlern lebendigen Kraft der Bewegung unterschiede, im übrigen aber in ganz gleicher Weise stattfände, indem die Wege aller Molecüle und die Verhältnisse der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Stadien eines Weges dieselben blieben. Auch glaube ich, dass man eine solche Annahme über die Gleichartigkeit der Bewegung in dem Falle machen darf, wo man nur den idealen Zustand eines Gases betrachtet, welchen wir den vollkommenen Gaszustand nennen. Wenn es sich aber darum handelt, die Abweichungen eines Gases vom vollkommenen Gaszustande zu untersuchen, so scheint mir dabei diese Annahme nicht mehr zulässig zu sein.

Ich will über die Art, wie die Bewegung beim Verlassen des vollkommenen Gaszustandes sich ändert, hier keine bestimmte Theorie aufstellen, aber ich will mir wenigstens erlauben, eine Art der Aenderung als eine mögliche anzuführen. Für den vollkommenen Gaszustand ist anzunehmen, dass jede zwei Molecüle, welche zusammenfliegen, sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen. Wenn das Gas dagegen zur Flüssigkeit condensirt ist, so findet ein ganz anderes Verhalten statt, nämlich dass die Molecüle im allgemeinen durch ihre gegenseitige Anziehung zusammengehalten werden und nur ausnahmsweise, bei besonders günstigem Zusammentreffen der Bewegungsphasen, einzelne Molecüle sich von der übrigen Masse trennen. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen kann man sich nun wohl einen Zwischenzustand von der Art denken, dass zwar der Regel nach die Molecüle sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen, dass es aber doch zuweilen vorkommt, dass zwei Molecüle nach dem Zusammentreffen sich nicht wieder trennen, sondern nur gegen einander oscilliren, während sie die fortschreitende Bewegung gemeinsam ausführen, bis etwa durch die bei weiteren Zu-

sammenstössen eintretende Veränderung der Bewegung die Trennung wieder veranlasst wird. Die Anzahl solcher zusammenhaftenden Molecülpaaire würde dann um so grösser werden, je niedriger die Temperatur und je geringer daher die mittlere lebendige Kraft der Bewegung würde, und es könnten bei weiterem Sinken der Temperatur auch Fälle hinzukommen, wo nicht blos zwei, sondern mehrere Molecüle zusammenhafteten und als Molecülgruppen die fortschreitende Bewegung gemeinsam machten.

Wenn ein solches Verhalten einträte, so würde dadurch die mittlere Stärke der gegenseitigen Anziehung der Molecüle wachsen, indem die vereinigt bleibenden Molecüle sich natürlich wegen der grössern Nähe auch stärker anzögen, und demgemäss dürfte man die Grösse, welche in der Formel die gegenseitige Anziehung der Molecüle repräsentirt, nicht als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern müsste annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser würde.

Ferner hat van der Waals aus theoretischen Betrachtungen den auch schon von anderen in ihren Formeln ausgedrückten Schluss gezogen, dass die durch die gegenseitige Anziehung der Molecüle bedingte Abnahme des Druckes dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sei. Diesen Schluss kann man für grössere Volumina als angenähert richtig zugestehen, braucht ihm aber keine allgemeine und strenge Gültigkeit zuzuschreiben, sondern kann annehmen, dass auch von ihm eine Abweichung stattfinde, die um so grösser werde, je mehr sich das Volumen verkleinere.

Ich habe nun versucht, eine Formel für  $p$  zu bilden, welche aus den früheren Formeln dasjenige beibehält, was mir in ihnen richtig zu sein scheint, zugleich aber den oben erwähnten modificirenden Umständen Rechnung trägt, und bei möglichster Einfachheit mit den älteren und neueren Beobachtungen von Andrews, sowie auch mit den sonst vorhandenen Beobachtungen genügend übereinstimmt. Es ist dieses wegen eines besondern Umstandes mit grossen

Schwierigkeiten verbunden. Die für  $p$  zu bildende Formel hat nämlich, wie man schon aus den Gleichungen (2), (3), (4) und (5), wenn man sie nach  $p$  auflöst, ersehen kann, die Eigenthümlichkeit, dass sie die Differenz aus zwei Grössen ist, welche beide viel grössere Werthe haben können, als  $p$ . Dadurch wird es bewirkt, dass Ungenauigkeiten, welche im Verhältnisse zu den beiden einzelnen Grössen nur klein sind, doch in  $p$  im Verhältniss zu seinem Werthe bedeutende Abweichungen von der Erfahrung hervorbringen können, und dass daher die Bestimmung der einzelnen Grössen um so genauer stattfinden muss.

Die Formel, welche ich gebildet habe, hat folgende Gestalt:

$$(7) \quad p = R \frac{T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2},$$

worin  $R$ ,  $c$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  Constante sind.

Diesen Constanten hat man für Kohlensäure, wenn man als Druckeinheit eine Atmosphäre und als Volumeneinheit, wie vorher, dasjenige Volumen wählt, welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur des Gefrierpunktes einnimmt, folgende Werthe zu geben:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \frac{1,00682}{T_0} = 0,003\,688 \\ c = 2,0935 \\ \alpha = 0,000\,843 \\ \beta = 0,000\,977. \end{array} \right.$$

Wählt man dagegen als Druckeinheit den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter und als Volumeneinheit ein Cubikmeter, indem man dabei voraussetzt, dass die betrachtete Menge Kohlensäure ein Kilogramm sei, so hat man den Constanten folgende Werthe beizulegen:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 19,273 \\ c = 5533 \\ \alpha = 0,000\,426 \\ \beta = 0,000\,494. \end{array} \right.$$

Zur Prüfung der Uebereinstimmung dieser Formel mit der Erfahrung habe ich die drei neueren Beobachtungsreihen von Andrews, welche sich auf die Temperaturen  $6,5^{\circ}$ ,  $64^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  beziehen, und drei der älteren Beobachtungsreihen, welche sich auf die Temperaturen  $13,1^{\circ}$ ,  $31,1^{\circ}$  und  $48,1^{\circ}$  beziehen, zur Vergleichung gewählt. Bei jeder dieser Reihen habe ich aus den darin vorkommenden Volumen eine Anzahl, welche sich über das ganze Beobachtungsintervall möglichst gleichmässig vertheilen, zur Betrachtung ausgewählt. Dabei ist aber noch zu bemerken, dass Andrews die Volumen nicht so ausgedrückt hat, dass allen Zahlen eine und dieselbe Einheit zu Grunde liegt, sondern dass er bei jeder Temperatur dasjenige Volumen, welches die Kohlensäure bei dieser Temperatur unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt, als Einheit genommen hat. Das auf diese Weise ausgedrückte Volumen hat er mit  $\epsilon$  bezeichnet. Um hieraus das von uns mit  $v$  bezeichnete Volumen, bei dem das beim Gefrierpunkte unter dem Drucke von einer Atmosphäre von der Kohlensäure eingenommene Volumen als Einheit zu Grunde liegt, zu berechnen, müssen wir den Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure unter atmosphärischem Drucke kennen. Für diesen ist der von Regnault gefundene Werth 0,00371, welchen auch Andrews in seinen Rechnungen benutzt hat, in Anwendung gebracht.

Die so erhaltenen Werthe von  $v$  sind zugleich mit den betreffenden Temperaturen in die Formel eingesetzt, und aus dieser dann die dazu gehörigen Werthe von  $p$  berechnet. Diese Werthe sind in den folgenden Tabellen mit  $p$  (ber.) bezeichnet, und unter ihnen stehen die entsprechenden beobachteten Werthe, welche mit  $p$  (beob.) bezeichnet sind. Auch sind noch die mit  $\Delta$  bezeichneten Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen von  $p$  hinzugefügt. Bei jeder Reihe ist angegeben, ob sie zu den älteren oder neueren Beobachtungsreihen von Andrews gehört.

## I. Temp. 6,5° (neuere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{16,13}$	$\frac{1}{29,62}$	$\frac{1}{45,90}$
$v$	0,06349	0,03458	0,02236
$p$ (ber.)	14,65	24,63	34,15
$p$ (beob.)	14,68	24,81	34,49
$\Delta$	- 0,03	- 0,18	- 0,34

## II. Temp. 13,1° (ältere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{76,16}$	$\frac{1}{80,43}$	$\frac{1}{490,4}$	$\frac{1}{510,7}$
$v$	0,013 768	0,013 037	0,002 182 8	0,002 053 2
$p$ (ber.)	47,98	49,27	54,66	74,96
$p$ (beob.)	47,50	48,76	54,56	90,43
$\Delta$	+ 0,48	+ 0,51	+ 0,10	- 15,47

## III. Temp. 31,1° (ältere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{80,55}$	$\frac{1}{124,4}$	$\frac{1}{174,4}$	$\frac{1}{311,1}$	$\frac{1}{405,5}$
$v$	0,013 847	0,008 966	0,006 395	0,003 585	0,002 751
$p$ (ber.)	54,92	68,44	75,33	78,22	92,47
$p$ (beob.)	54,79	67,60	73,83	75,40	85,19
$\Delta$	+ 0,13	+ 0,84	+ 1,50	+ 2,82	+ 7,28

## IV. Temp. 48,1° (ältere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{86,45}$	$\frac{1}{146,8}$	$\frac{1}{293,4}$
$v$	0,013 631	0,008 028	0,003 949
$p$ (ber.)	62,05	84,42	112,6
$p$ (beob.)	62,60	84,35	109,4
$\Delta$	- 0,55	+ 0,07	+ 3,2

## V. Temp. 64° (neuere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{24,18}$	$\frac{1}{46,34}$	$\frac{1}{83,44}$	$\frac{1}{185,5}$	$\frac{1}{446,4}$
$v$	0,05118	0,02670	0,01483	0,006 671	0,002 772
$p$ (ber.)	22,41	39,95	63,99	107,06	202,30
$p$ (beob.)	22,56	40,54	64,96	106,88	222,92
$\Delta$	- 0,15	- 0,59	- 0,97	+ 0,18	- 20,62

## VI. Temp. 100° (neuere Reihe).

$\varepsilon$	$\frac{1}{26,09}$	$\frac{1}{50,63}$	$\frac{1}{96,65}$	$\frac{1}{218,0}$	$\frac{1}{379,3}$
$v$	0,05255	0,02708	0,014 185	0,006 289	0,003 615
$p$ (ber.)	24,65	45,30	78,69	146,29	230,09
$p$ (beob.)	24,85	45,99	80,25	145,44	223,57
$d$	- 0,20	- 0,69	- 1,56	+ 0,85	+ 6,52

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass zwischen den aus der Formel berechneten und den beobachteten Werthen von  $p$  im allgemeinen eine genügende und zum Theil eine auffallend gute Uebereinstimmung stattfindet. Indessen kommen bei den grössten in den Versuchen erreichten Dichtigkeiten der Kohlensäure, welche das Vier- bis Fünfhundertfache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeiten betragen, doch erhebliche Differenzen vor. Diese veranlassten mich anfangs, mit der Formel noch eine Aenderung vorzunehmen, indem ich im zweiten Gliede noch eine Temperaturfunction als Factor einführte, welche dazu dienen sollte, die Differenzen auszugleichen. Dadurch verlor aber die Formel ihre bisherige Einfachheit, und es entstand die Frage, ob jene Differenzen wirklich von so grosser Bedeutung sind, um eine solche Aenderung der Formel zu rechtfertigen. Diese Frage glaubte ich bei näherer Betrachtung der Sache verneinen zu müssen.

Die Differenzen wechseln nämlich in ganz auffälliger Weise ihr Vorzeichen. Bei 13,1° ist die grösste Differenz negativ, bei 31,1° positiv, bei 64° negativ und bei 100° wieder positiv. Ein so häufiger Zeichenwechsel spricht nicht dafür, dass der Grund der Differenzen in der Formel liegt, sondern mehr dafür, dass er in Beobachtungsfehlern zu suchen ist. Auch sind im vorliegenden Falle, selbst bei sorgfältigster Beobachtung, solche Fehler sehr wohl denkbar. Das Volumen der stark verdichteten Kohlensäure wurde in Capillarröhren gemessen. Wenn es nun schon so klein geworden war, dass es nur noch ein Vier-

bis Fünfhundertstel seiner ursprünglichen Grösse betrug, so konnten bei der Ablesung leicht Fehler vorkommen, welche zwar, absolut genommen, sehr klein, aber verhältnissmässig doch gross genug waren, um in der Formel für  $p$ , welche bei kleinen Werthen von  $v$  ihren Werth sehr schnell mit  $v$  ändert, Differenzen von den in der Tabelle vorkommenden Grössen zu verursachen.

Auch das zur Bestimmung des Druckes dienende Luftmanometer bestand aus einer Capillarröhre, in welcher die Luft bei den grössten vorkommenden Drucken so kleine Volumina einnahm, dass ein geringer Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss auf den aus der Beobachtung abgeleiteten Druck ausüben musste.

Ferner ist zu bemerken, dass Andrews bei der Ableitung des Druckes aus den Angaben des Luftmanometers von der Voraussetzung ausgegangen ist, dass die Luft bis zu den grössten in den Versuchen angewandten Drucken, welche bis über zweihundert Atmosphären reichten, dem Mariotte'schen Gesetze folge. Dieses ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern es finden bei solchen Drucken schon beträchtliche Abweichungen statt. Ich versuchte anfangs, unter Zuhülfenahme der Beobachtungen von Cailletet und Amagat über die Zusammendrückung des Stickstoffs, die aus den Manometerangaben abgeleiteten Druckgrössen zu corrigiren, fand aber, dass die Beobachtungsergebnisse dieser beiden Forscher doch nicht in genügender Weise unter einander übereinstimmen, um sie mit hinlänglicher Sicherheit zu einer solchen Correction anwenden zu können. Ich habe daher in der Tabelle einfach die von Andrews angeführten Werthe von  $p$  wiedergegeben.

Endlich muss ich noch auf einen eigenthümlichen Unterschied aufmerksam machen, welcher sich in den zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen von  $p$  stattfindenden Differenzen zeigt. In den älteren Beobachtungsreihen sind nämlich die Differenzen fast alle positiv und in den neueren fast alle negativ. Auch dieser Unterschied spricht dafür, dass die Differenzen ihren Grund



mehr in den die Versuche beeinflussenden Umständen, als in der Formel haben.

Aus allen diesen Gründen muss man auf eine gewisse, den grössten beobachteten Werthen von  $p$  noch anhaftende Unsicherheit schliessen, und demgemäss darf man an die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen keine zu strengen Anforderungen stellen. Ich habe daher von der oben erwähnten, die Formel complicirter machenden Aenderung wieder Abstand genommen und bin auf ihre ursprüngliche und einfachste Gestalt zurückgekommen, welche mir nicht nur in praktischer, sondern auch in theoretischer Beziehung den Vorzug zu verdienen scheint.

Die in der Formel vorkommenden Constanten habe ich durch ziemlich mühsame Rechnungen so bestimmt, dass die aus der Formel sich ergebenden Werthe von  $p$  sowohl mit den neueren, als auch mit den älteren Beobachtungsergebnissen von Andrews möglichst gut übereinstimmen, und dass von den bei grossen Dichtigkeiten der Kohlensäure bestehenden bleibenden Differenzen ungefähr ebensoviele positiv, wie negativ sind. Bei diesen Werthen der Constanten findet auch mit den Beobachtungsergebnissen von Regnault, welche in Bezug auf die Verdichtung der Kohlensäure lange nicht so weit reichen, wie die von Andrews, eine genügende Uebereinstimmung statt. Ich glaube daher, dass diese Werthe der Constanten dem gegenwärtig vorhandenen Beobachtungsmaterial, welches gerade bei der Kohlensäure vollständiger ist, als bei irgend einem anderen Gase, mit hinlänglicher Genauigkeit entsprechen.

Was die anderen Gase anbetrifft, so kann man meiner Ansicht nach die allgemeine Gleichung (7) auch auf diese anwenden, muss aber natürlich die Constanten für jedes Gas besonders bestimmen.

---

Im Anschluss an das Vorige muss noch eine Frage erörtert werden, welche sich bei der Betrachtung der von

Andrews gezeichneten und von James Thomson vervollständigten Druckcurven aufdrängt.

Wenn ein Gas, z. B. Kohlensäure, bei einer unter der kritischen Temperatur liegenden Temperatur zusammengeedrückt wird, so beginnt bei einem gewissen Volumen die Condensation, und es tritt damit ein Zustand ein, in welchem ein Theil des Stoffes flüssig und der andere gasförmig ist. So lange dieser Zustand bei der weitem Volumenverminderung fortdauert, bleibt der Druck constant und das entsprechende Stück der isothermischen Druckcurve ist somit eine horizontale gerade Linie. Neben dieser geraden Linie kann man sich, wie oben besprochen wurde, nach James Thomson noch eine andere isothermische Druckcurve denken, welche denjenigen Druck darstellt, der bei derselben Volumenänderung stattfinden würde, wenn diese in der Weise vor sich ginge, dass stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befände. Wenn diese letztere Art der Volumenänderung auch in der Wirklichkeit nicht stattfindet, weil die in ihr vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, so muss man sie doch als theoretisch möglich betrachten, und in der That stellt die letztere Druckcurve den durch unsere Formel bestimmten Druck dar.

Es fragt sich nun aber, in welcher Lage diese theoretische Druckcurve und die dem wirklichen Vorgange entsprechende horizontale gerade Linie sich zueinander befinden.

James Thomson hat sich darüber nicht ausgesprochen, sondern hat nur in der auf Taf. II, Fig. 1 wiedergegebenen Andrews'schen Figur zu den auf die Temperaturen  $13,1^{\circ}$  und  $21,5^{\circ}$  bezüglichen Druckcurven die dort punktirt gezeichneten Curvenstücke hinzugefügt. Diese sollen wahrscheinlich nur dazu dienen, eine ungefähre Vorstellung von der möglichen Gestalt und Lage der Curvenstücke zu geben. Als wirklich richtig können sie in dieser Form nicht gelten.

Maxwell geht in den ersten Auflagen seines Buches

„Theory of Heat“ p. 125 näher auf die Sache ein. Denkt man sich eine der stetig verlaufenden theoretischen Druckcurven, z. B. die zu der Temperatur  $13,1^{\circ}$  gehörige, gegeben und zeichnet die horizontale Gerade in verschiedenen Höhen hinein, so erhält man jedesmal zwei Punkte  $a$  und  $e$  als Endpunkte der Geraden. Die Differenz zwischen den beiden Werthen, welche die Energie des Stoffes in den diesen beiden Punkten entsprechenden Zuständen hat, ist für die verschiedenen Lagen der Geraden verschieden gross, und nun sagt Maxwell, diejenige Lage der Geraden, bei der diese Differenz ein Maximum sei, sei die richtige. In der vierten Auflage seines Buches aber ist diese Stelle geändert und die Lage der horizontalen Geraden unbestimmt gelassen. Man muss daher wohl annehmen, dass Maxwell seine frühere Ansicht über diesen Punkt später wieder aufgegeben hat.

Van der Waals sagt auf p. 121 seiner oben citirten Schrift: „Es hat mir nicht glücken wollen, in einer der Eigenschaften des gesättigten Dampfes ein Merkmal zu finden, durch welches festgestellt werden könnte, wo die (gerade) Linie durch die Isotherme gezogen werden muss.“

Hiernach darf wohl die Frage, welche Lage die den Druck des gesättigten Dampfes angehende horizontale Gerade in der isothermischen Druckcurve hat, als eine noch offene angesehen werden, und ich will mir erlauben, diejenige Beantwortung dieser Frage, welche sich mir bei der Betrachtung des Gegenstandes dargeboten hat, hier mitzutheilen.

Wenn man die für die Temperatur von  $13,1^{\circ}$  von Andrews gezeichnete und von J. Thomson vervollständigte Druckcurve betrachtet, so sieht man, dass sie von  $m$  bis  $a$  und weiterhin von  $e$  bis  $n$  einfach, dagegen zwischen  $a$  und  $e$  doppelt ist. Zwischen den beiden Zuständen des Stoffes, welche den Punkten  $a$  und  $e$  entsprechen, und welche wir kurz die Zustände  $a$  und  $e$  nennen wollen, gibt es also zwei Wege, auf welchen der Stoff aus dem einen in den andern übergehen kann. Der Uebergang kann auf jedem

dieser Wege unter ganz gleichen Umständen sowohl in der Richtung von  $a$  nach  $e$ , als auch in der Richtung von  $e$  nach  $a$  stattfinden, und die betreffenden Veränderungen sind somit beide als umkehrbar zu bezeichnen.

Denken wir uns nun, dass der Stoff auf dem durch die Curve  $abcde$  dargestellten Wege von  $a$  nach  $e$  übergehe und auf dem durch die Gerade  $ea$  dargestellten Wege wieder von  $e$  nach  $a$  zurückkehre, so haben wir einen umkehrbaren Kreisprocess. Für die im Verlaufe desselben dem veränderlichen Stoffe von aussen her mitgetheilten positiven oder negativen Wärmemengen, deren Element  $dQ$  heissen möge, muss daher die bekannte Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gelten. Da nun im gegenwärtigen Falle die Temperatur  $T$  constant ist, indem die Linien, welche den Kreisprocess graphisch darstellen, nur isothermische Linien für eine und dieselbe Temperatur sind, so vereinfacht sich die Gleichung in:

$$\int dQ = 0.$$

Die dem Stoffe mitgetheilten, theils positiven, theils negativen Wärmemengen heben sich also gegenseitig auf.

Daraus folgt weiter, dass auch die während des Kreisprocesses gethane, theils positive, theils negative äussere Arbeit sich aufheben muss. Die zu den beiden Abschnitten des Kreisprocesses gehörenden Ueberschüsse der positiven Arbeit über die negative werden durch die in der Figur vorkommenden Flächenräume dargestellt, und zwar stellt der über der Geraden liegende Flächenraum  $cdec$  einen positiven, und der unter der Geraden liegende Flächenraum  $abca$  einen negativen Ueberschuss dar. Diese beiden Flächenräume müssen somit, um für die Gesamtarbeit den Werth Null zu geben, unter einander gleich sein. Hierdurch ist, wenn die dem homogenen Zustande entsprechende theoretische Druckcurve gegeben ist, auch die Lage der dem wirklichen Verdampfungs- und Condensationsprocesses entsprechenden horizontalen geraden Linie bestimmt

Man kann die vorstehende Bedingung folgendermassen als Satz aussprechen: Der Druck des gesättigten Dampfes ist so gross, dass die äussere Arbeit, welche bei der Verdampfung geleistet wird, gleich derjenigen ist, welche geleistet werden würde, wenn der Stoff bei derselben Volumenzunahme homogen bliebe. Man kann dieses auch noch etwas kürzer so fassen: Der Druck des gesättigten Dampfes ist gleich dem mittlern Drucke des homogen bleibenden Stoffes bei einer der vollständigen Verdampfung entsprechenden Volumenzunahme.

Die von J. Thomson für die Temperatur von  $13,1^{\circ}$  zwischen  $a$  und  $e$  gezeichnete Curve entspricht dieser Bedingung nicht, indem die Flächeninhalte der von ihr und der horizontalen Geraden gebildeten Figuren  $abca$  und  $cdec$  augenscheinlich ungleich sind. Um nun zu sehen, wie die Sache sich gestaltet, wenn man zur Bestimmung des Druckes die Gleichung (7) anwendet, habe ich für so viele zwischen  $a$  und  $e$  liegende Werthe von  $v$  die entsprechenden Werthe von  $p$  berechnet, dass daraus der Verlauf der Curve zwischen  $a$  und  $e$  zu ersehen ist. Die dabei erhaltenen Werthe sind, nebst den oben in Tabelle II schon einmal mitgetheilten Werthen von  $p$ , welche sich auf einige ausserhalb des Intervalls  $ae$  liegenden Werthe von  $v$  beziehen, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$v$	0,013 768	0,013 037	0,012	0,011	0,010	0,009	0,008
$p$	47,98	49,27	51,12	52,87	54,50	55,84	56,63
$v$	0,007	0,006	0,005	0,004	0,00350	0,00325	0,00300
$p$	56,38	54,28	49,00	38,83	32,05	28,83	26,53
$v$	0,00285	0,00275	0,00250	0,002 182 8	0,002 053 2		
$p$	26,11	26,52	31,52	54,66	74,96		

Unter Anwendung dieser Werthe erhält man eine Curve von der auf Taf. II Fig. 2 gegebenen Gestalt. Diese Curve entspricht der obigen Bedingung mit hinlänglicher Genauigkeit.

