**6. Über die innere Verdampfungswärme;
von C. Dieterici.**

Die Gleichung, welche die mechanische Wärmetheorie für die innere Verdampfungswärme ϱ einer Flüssigkeit bei der absoluten Temperatur ϑ und unter dem Sättigungsdruck p_s aufstellt

$$(1) \quad \varrho = \left(\vartheta \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta} - p_s \right) (v_2 - v_1),$$

worin v_2 und v_1 die spezifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit bedeutet und beide Seiten der Gleichung in gleichem kalorischen oder mechanischen Maße genommen sind, entbehrt wie jedes durch rein energetische Betrachtungen gewonnenes Resultat der mechanischen Deutung.

Eine solche suchen die Zustandsgleichungen zu geben. Die Gleichung von van der Waals

$$(2) \quad p + \pi = \frac{R \vartheta}{v - b}$$

liefert unmittelbar, sofern man die van der Waalssche Hypothese über den von der Temperatur unabhängigen Kohäsionsdruck:

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

hinzunimmt, durch

$$(3) \quad \varrho = \int_{v_1}^{v_2} \left(\vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p \right) dv = \int_{v_1}^{v_2} \pi \cdot dv = a \left\{ \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right\}$$

die Anschauung, daß die innere Verdampfungswärme die Arbeit darstellt, welche gegen den in der Flüssigkeit bestehenden Kohäsionsdruck geleistet werden muß, um die Molekeln der Substanz in den Dampfzustand überzuführen, in dem die Kohäsion wesentlich kleiner ist, als in der Flüssigkeit.

Es ist bekannt, daß der letztere Ausdruck (3) sich in keiner Weise mit der wohlbegründeten Gleichung (1) der

mechanischen Wärmetheorie vereinigen läßt. Die an allen beobachteten Stoffen ausgeführten Berechnungen haben durchaus nicht die van der Waalssche Kohäsionskonstante a als konstant ergeben, und alle Bemühungen, a als Temperaturfunktion zu betrachten, haben nicht zum entscheidenden Erfolg geführt.

In anderer Weise hat Clausius die van der Waalsschen Grundanschauungen ausgesprochen. Er stellte sich vor auf dem Boden kinetischer Anschauungen, daß bei der Koexistenz einer Substanz in zwei Phasen in der Flüssigkeitsoberfläche ein dauernder Austausch der molekularen Bewegungen stattfinde, derart, daß zwar von seiten der Flüssigkeit mehr Molekeln pro Flächen- und Zeiteinheit auf die Trennungsfläche treffen, als von seiten des weniger dichten Dampfes, daß aber nur diejenigen Molekeln aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten können, die genügende lebendige Kraft mit sich führen, um die Kohäsionsarbeit zu überwinden.

Diese Grundanschauungen sind von Clausius nur in Worten ausgesprochen; ihre mathematische Formulierung ist später in mehreren Arbeiten von G. Jäger, W. Voigt und von mir selbst gegeben.¹⁾

Ein Resultat ergab sich als ein durch die Beobachtungen kontrollierbares aus den angeführten Arbeiten; daß, wenn man zunächst von der räumlichen Ausdehnung der Moleküle absieht, also die schon in Gleichung (2) auftretende Größe b von van der Waals vernachlässigt, die Beziehung

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{+\frac{1/2 m s^2}{1/3 m c^2}}$$

bestehen müsse, worin $\frac{1}{2} m s^2$ die lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung der Molekeln darstellt, die zur Überwindung des Kohäsionsdruckes notwendig ist, und $\frac{1}{3} m c^2 = R \vartheta$ die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung bei der Temperatur ϑ bedeutet, die nach den angeführten Betrachtungen in Flüssigkeit und Dampf die gleiche sein mußte.

1) Literaturnachweis findet sich in meiner früheren Arbeit Wied. Ann. 66. p. 826—858. 1898.

Die Durchbruchsarbeit $\frac{1}{2} m s^2$ mußte auf die Gewichtseinheit, berechnet nach Hrn. Voigt, die innere Verdampfungswärme ϱ sein, und folglich ergab sich

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{+\frac{e}{R \vartheta}}$$

oder

$$(4) \quad \varrho = R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Eine Prüfung dieser Gleichung unter Benutzung des damals vorliegenden Beobachtungsmaterials zeigte, daß in dieser einfachen Form die Gleichung nicht bestehen könne, sondern daß von vornherein die Gleichung

$$(5) \quad \varrho = c R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

geschrieben werden mußte, worin c ein Faktor ist, der notwendig größer als Eins sein mußte. Eine theoretische Rechtfertigung für die Einführung dieses Faktors gab auch Hr. Voigt sogleich durch die Annahme, daß sich in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht nur die Energie der fortschreitenden Bewegung austausche, sondern die Gesamtenergie, und daß die letztere ebenso wie bei Gasen durch Multiplikation mit einem notwendig positiven Faktor aus der Energie der fortschreitenden Bewegung gewonnen werden kann.

Damals ausgeführte Berechnungen an dem Regnaultschen Beobachtungsmaterial ergaben aber, daß dieser Faktor c von Stoff zu Stoff in ganz unübersichtlicher Weise sich änderte und auch bei einem Stoff nicht konstant war, so daß damals von einer weiteren Verfolgung der Gleichung (5) abgesehen werden mußte.

Zudem stand ihr das Bedenken entgegen, daß sie in keiner Weise Rücksicht nimmt auf die von van der Waals durch unanfechtbar erscheinende Überlegungen eingeführte räumliche Ausdehnung der Moleküle, und es war nur natürlich, die Gleichung (5) in die Form

$$\varrho = c \cdot R \vartheta \ln \frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1}$$

überzuführen und zu suchen, ob man durch Berücksichtigung

der Abhängigkeit der Größe b vom Volumen bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielen könne.

Alle Versuche in dieser Richtung sind fehlgeschlagen.

2. Bei neueren Berechnungen, die ein anderes Ziel verfolgten, fiel es mir auf, daß bei dem von Hrn. S. Young so vortrefflich beobachteten Isopentan¹⁾ C_5H_{12} die nach der thermodynamischen Gleichung (1) berechnete innere Verdampfungswärme q tatsächlich dem Ausdruck $R \vartheta \ln(v_2/v_1)$ proportional sei, oder daß die Gleichung (5)

$$q = \left(\vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s \right) (v_2 - v_1) = c R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

zu Recht bestehe.

Den Beweis hierfür bringt die folgende Tabelle 1, in der neben der absoluten Temperatur die Sättigungsdaten nach den Beobachtungen von S. Young angegeben sind; damit ist unter q die innere Verdampfungswärme nach der thermodynamischen Gleichung (1) in Kalorien berechnet und ebenso der Ausdruck $R \vartheta \ln(v_2/v_1)$. Die letzte Spalte gibt den Quotienten

$$c = \frac{q}{R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}}.$$

An Konstanten sind verwendet:

$$1 \text{ mm Hg} = 1,3596 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2},$$

1 Kalorie = 427,4 g-m und die Gaskonstante für 1 g Isopentan

$$R = \frac{84500}{72 \cdot 1} \frac{\text{g-cm}}{^\circ\text{C.}} = 0,02742 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C.}}.$$

Die mit c überschriebene Spalte der Tabelle zeigt, daß der Quotient $q/R\vartheta \ln(v_2/v_1)$ mit überraschender Genauigkeit konstant ist; sieht man von den beiden letzten der kritischen Temperaturen sehr nahe liegenden Werten ab, so liegen alle berechneten Werte zwischen 1,695 und 1,708, zeigen also Schwankungen in dem engen Bereich von nur 0,7 Proz. Systematische Abweichungen sind in keiner Weise erkennbar. Fragt man nach der Genauigkeit, die man bei der Berechnung überhaupt erwarten kann, so ist ersichtlich, daß sie im wesent-

1) S. Young, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 193—241. 1899.

Tabelle 1.

Isopentan: $t_{\kappa} = 187,8^{\circ} \text{C.}$, $p_{\kappa} = 25\,010 \text{ mm Hg.}$ $v_{\kappa} = 4,266 \text{ cm}^3.$

ϑ	p mm Hg	v_1 cm^3	v_2 cm^3	ρ cal	$R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$ cal	c
283	390,5	1,5885	607,5	78,64	46,15	1,704
293	572,6	1,6141	424	75,97	44,76	1,697
303	815,3	1,6413	303	73,52	43,35	1,696
313	1131	1,6700	223,2	71,22	42,01	1,695
323	1533	1,7005	167,6	68,95	40,66	1,696
333	2036	1,7329	127,9	66,67	39,27	1,698
343	2653	1,7679	98,9	64,18	37,86	1,695
353	3401	1,8050	77,9	62,01	36,44	1,702
363	4296	1,8475	61,85	59,49	34,94	1,703
373	5355	1,8940	49,45	56,72	33,39	1,699
383	6596	1,9455	39,80	53,78	31,71	1,696
393	8040	2,0037	32,20	50,93	29,93	1,703
403	9707	2,0720	26,10	47,65	27,99	1,702
413	11620	2,1530	21,15	44,15	25,86	1,707
423	13804	2,2500	17,14	40,18	23,56	1,705
433	16285	2,3780	13,72	35,52	20,80	1,708
443	19094	2,5550	10,71	29,53	17,40	1,697
453	22262	2,8580	7,95	21,23	12,69	1,673
458	23992	3,1830	6,355	14,17	8,68	1,632
460,8	25010	4,266	4,266	0	0	—

lichen bestimmt ist durch die Zuverlässigkeit der Werte, die für ρ nach der thermodynamischen Gleichung berechnet sind. Die in dieser vorkommenden Werte des Dampfdruckes und der Dampfdruckzunahme mit der Temperatur können wohl mit Rücksicht auf die von Hrn. Young verwendete Briotsche Interpolationsformel als zuverlässig angenommen werden; die wesentliche Ursache einer Ungenauigkeit in ρ steckt in dem multiplikativen Faktor $(v_2 - v_1)$ und dieser wieder ist bei niedrigen Temperaturen fast allein durch v_2 bestimmt, erst bei Temperaturen, die der kritischen nahe sind, macht sich auch die Ungenauigkeit im Werte von v_1 bemerkbar.

Im Nenner des Quotienten c tritt das Verhältnis v_2/v_1 dieser Größen nur in dem Logarithmus auf; ihre Unsicher-

heit ist also hier nicht von so großem Einfluß, wie im Zähler, wo die Differenz eingeht. Aus der Tatsache, daß die Berechnung der Tabelle 1 den Quotienten c mit einer so großen Schärfe konstant ergibt, muß man also schließen, daß die von S. Young angegebenen Werte der Sättigungsvolumina von Dampf und Flüssigkeit, dank der von ihm ersonnenen ausgezeichneten Beobachtungsmethode, einen über Erwarten hohen Grad von Genauigkeit haben, und es ist weiter auch ersichtlich, warum die Werte, die der kritischen Temperatur nahe liegen, eine etwas größere Ungenauigkeit zeigen müssen.

Als Resultat der an Isopentan ausgeführten Berechnung ergibt sich also:

Die Beziehung

$$q = c R \vartheta \ln \frac{v^2}{v_1}$$

ist als richtig zu betrachten; das Resultat ist ohne jede hypothetische Annahme allein durch Berechnung gewonnen, die sich unmittelbar auf das Beobachtungsmaterial stützt; ist also als ein reines Beobachtungsergebnis zu betrachten. Der Faktor c ist in dem ganzen Beobachtungsgebiet also bei Isopentan zwischen $t = 10^\circ \text{C.}$ und $t = t_{\kappa} = 187,8^\circ \text{C.}$ konstant und hat den Mittelwert $c = 1,70$.

3. Hr. A. Richter¹⁾ hat auf meine Veranlassung dann die gleiche Berechnung für eine Reihe anderer Stoffe ausgeführt. Das Ergebnis ist kurz folgendes:

Bei Äthyläther²⁾ mit den kritischen Daten $t_{\kappa} = 194,4^\circ \text{C.}$, $v_{\kappa} = 3,81 \text{ cm}^3$, $p_{\kappa} = 27060$ bestätigt sich die aufgestellte Beziehung in gleicher Weise; die Werte des Faktors c liegen zwischen 1,710 und 1,745, ihr Mittelwert ist $c = 1,73$. Nur in unmittelbarster Nähe der kritischen Temperatur sind, wie bei Isopentan, etwas größere Abweichungen.

Bei Benzol³⁾

$$t_{\kappa} = 288,5^\circ \text{C.}, \quad v_{\kappa} = 3,291 \text{ cm}^3, \quad p_{\kappa} = 36395 \text{ mm Hg}$$

1) Inaug.-Diss. Rostock 1908.

2) Nach den Beobachtungen von Ramsay u. Young, Phil. Trans. 178. p. 57—93. 1887.

3) S. Young, Journ. chem. soc. 55. p. 486—521. 1889; 59. p. 125 bis 139. 1891.

besteht Konstanz des Faktors c in den Grenzen 1,696 und 1,724, der Mittelwert ist $c = 1,71$. Bei dieser Substanz ist auch in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur die Konstanz des Faktors c erhalten.

Um Substanzen ganz anderer chemischer und physikalischer Eigenschaften zu untersuchen, wurden weiter berechnet:

$$\begin{aligned}\text{Kohlensäure}^1): \quad t_{\kappa} &= 31,35^{\circ} \text{ C.}, \quad v_{\kappa} = 2,155 \text{ cm}, \\ p_{\kappa} &= 72,9 \text{ Atm.}\end{aligned}$$

Auch hier ergab sich im Temperaturintervall -25° C. bis $+30^{\circ} \text{ C.}$ Konstanz des Faktors c in den Grenzen 1,698 und 1,731 mit dem Mittelwert $c = 1,717$.

$$\begin{aligned}\text{Schweflige Säure:} \quad t_{\kappa} &= 156^{\circ} \text{ C.}, \quad v_{\kappa} = 1,923 \text{ cm}^3, \\ p_{\kappa} &= 78,9 \text{ Atm.}\end{aligned}$$

Die Konstanz des Faktors c ist hier in dem Beobachtungsgebiet zwischen 0 und 156° C. nicht eine so vollkommene wohl deshalb, weil die älteren Beobachtungsdaten von Regnault und Cailletet und Mathias nicht einen solchen Grad von Genauigkeit haben, wie die Daten der vorher angeführten Stoffe. Der Faktor c schwankt zwischen 1,642 und 1,789, ohne jedoch einen systematischen Gang zu verwerten. Der Mittelwert ist: $c = 1,73$.

Endlich auch bei

$$\text{Wasser}^2) \quad t_{\kappa} = 365^{\circ} \text{ C.}, \quad p_{\kappa} = 200,5 \text{ Atm.}, \quad v_{\kappa} = 2,33 \text{ cm}^3,$$

nach Nadejdim dagegen $v_{\kappa} = 4,812 \text{ cm}^3$, nach Batelli ergibt sich, daß der Faktor c zwischen 100° C. und 170° C. von den Werten 1,62—1,67 kontinuierlich wächst, dann aber zwischen 170° C. und 270° C. innerhalb der Werte 1,685 und 1,729 konstant bleibt mit dem Mittelwert $c = 1,707$. Nach diesen unmittelbar an die Beobachtungen angeschlossenen Berechnungen kann man wohl die Behauptung aufstellen, daß die in Gleichung (5) aufgestellte Beziehung zwischen der inneren Verdampfungswärme,

1) Nach den Daten von Amagat.

2) Nach W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 183. p. 107 bis 130. 1892.

der Temperatur und den Sättigungsvoluminis wenigstens für die „normalen“ Stoffe allgemeine Gültigkeit hat.

4. Das weitere auffallende Ergebnis, daß der Faktor c bei allen berechneten Substanzen trotz aller Verschiedenheiten der chemischen und physikalischen Eigenschaften den fast gleichen Wert 1,72 hat, findet eine einfache Deutung. Für den kritischen Zustand aller „normalen“ Substanzen hat S. Young aus seinen Beobachtungen die erste Regel gefolgert, daß ist:

$$\frac{R \vartheta_{\kappa}}{p_{\kappa} v_{\kappa}} = 3,7,$$

oder, da $R \vartheta_{\kappa}/v_{\kappa} = P_{\kappa}$ der Druck ist, der nach den idealen Gasgesetzen eintreten müßte, daß der ideale kritische Druck P_{κ} 3,7 mal so groß ist als der tatsächlich beobachtete Druck p_{κ} . Die Verhältniszahl für P_{κ}/p_{κ} zeigt bei verschiedenen normalen Stoffen geringe Abweichungen, die Zahl 3,7 ist der Mittelwert der zwischen 3,5 und 3,9 liegenden Einzelzahlen, die sich für normale Stoffe ergeben, während anormale Stoffe wie Alkohol und Essigsäure wesentlich verschiedene Verhältniszahlen berechnen lassen.

Ferner folgt aus S. Youngs Beobachtungen die zweite¹⁾ für den kritischen Punkt bestehende Regel, daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{\kappa} = \frac{R}{v_{\kappa}/2}$$

ist, oder daß — ebenfalls mit geringen Abweichungen bei den normalen Substanzen — der Spannungskoeffizient gerade doppelt so groß ist, als er nach den idealen Gasgesetzen sein müßte. Da in dem bekannten $p v$ -Diagramm der Spannungskoeffizient gleich dem Vertikalabstand der Druckisothermen bei konstantem Volumen dargestellt ist, so trägt die zweite Regel dem Umstände Rechnung, daß die Druckisothermen in der Nähe des kritischen Punktes stark auseinandergezogen sind, und zwar nach der empirischen Regel so stark, daß ihr Vertikalabstand gerade doppelt so groß ist, als er nach den idealen Gasgesetzen sein sollte.

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12. p. 144—153. 1903.

Beide Regeln zusammen geben für die Energieänderung im kritischen Zustand

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\kappa &= \vartheta_\kappa \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_\kappa - p_\kappa = 6,4 \cdot p_\kappa = \frac{6,4}{3,7} \cdot \frac{R \vartheta_\kappa}{v_\kappa} \\ &= 1,73 \cdot \frac{R \vartheta_\kappa}{v_\kappa} \end{aligned} \right.$$

Dies ist der Faktor, der aus der Berechnung der Verdampfungswärmen sich ergab, und seine Bedeutung übersieht man am besten, wenn man die vorstehende Gleichung in der Form

$$(6a) \quad v_\kappa \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\kappa = 1,73 \cdot R \vartheta_\kappa$$

schreibt und sich vergegenwärtigt, daß $(\partial U / \partial v)_\kappa$ die Energieänderung für die Raumeinheit, $v_\kappa \cdot (\partial U / \partial v)_\kappa$ also die Energieänderung für so viel Raumeinheiten darstellt, als durch v_κ gegeben ist. Und da in v_κ Raumeinheiten die Masseneinheit 1 g Substanz enthalten ist, stellt also der links stehende Ausdruck die auf die Gewichtseinheit berechnete Änderung der Gesamtenergie der Substanz im kritischen Zustand dar; sie ist mit geringen individuellen Abweichungen 1,73 mal so groß als $R \vartheta_\kappa$, einer Größe, die der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung proportional ist.

Das merkwürdige Ergebnis, daß bei Berechnung der Verdampfungswärmen aller untersuchten normalen Substanzen trotz aller Verschiedenheit chemischer und physikalischer Eigenschaften der fast gleiche Faktor c eintritt, hat also darin seinen Grund, daß für alle diese im kritischen Zustand die Änderung der Gesamtenergie zur Energie der fortschreitenden Bewegung in einem bestimmten konstanten Verhältnis steht.

Es würde von Interesse sein, auch für anormale Substanzen die Berechnung durchzuführen; der Umstand, daß auch Wasser sich in hohen Temperaturen „normal“ verhält, wie es aus der Berechnung der Verdampfungswärme hervorgeht, ist mir schon einmal bei Berechnung der Dampfdrucke¹⁾ aufgefallen. Führt man die Gleichung (6) bzw. (6a) in den Ausdruck (5) für die Verdampfungswärme ein, so kommt

$$q = c R \vartheta_\kappa \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta_\kappa} \cdot \ln \frac{r_2}{v_1} = c R \vartheta_\kappa \cdot \tau \ln \frac{r_2}{v_1}.$$

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 15. p. 860–864. 1904.

Nach der Theorie der korrespondierenden Zustände ist bei gleichen reduzierten Temperaturen τ , v_1 der gleiche Bruchteil von v_∞ und v_2 das gleiche Vielfache von v_∞ . Aus dem Verhältnis fällt v_∞ heraus und folglich hat $\ln v_2/v_1$ bei gleichem τ für alle normalen Substanzen den gleichen Wert.

Folglich ist bei gleichen reduzierten Temperaturen die Verdampfungswärme aller Substanzen proportional $R \vartheta_\infty$ oder auf die Mole berechnet proportional der kritischen Temperatur der Substanz.

Die Theorie der korrespondierenden Zustände trifft nicht genau zu; stellt man sich aber $\ln v_2/v_1$ als Funktion von τ graphisch dar, so zeigen die hier berechneten Substanzen nur so geringe Abweichungen, daß man die Kurven als identisch ansehen kann. Es würde von größtem Interesse sein, die Funktion von τ , welche $\ln v_2/v_1$ darstellt, aufzufinden und damit die Verdampfungswärme q als Funktion der Temperatur allein darzustellen. Dieses Problem, welches auch weiter unten wieder hervortritt, ergibt sich hier als das wichtigste; seine Lösung ist mir bisher nicht gelungen. Es ist aber sicher, daß mit seiner Lösung zugleich auch ein wesentlicher Schritt zu der Fundamentalfrage, den Dampfdruck in rationeller Weise als Funktion der Temperatur darzustellen, getan sein wird, und wahrscheinlich, daß die Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände sich durch die geringen Differenzen des Faktors c bedingt ergeben werden, die ihrerseits wieder bedingt sind durch die kritischen Daten der verschiedenen Substanzen.

5. Die Übersicht über die nachfolgende Berechnung, die ich allerdings nur für Isopentan durchführen kann, weil nur für diese Substanz die nötigen experimentellen Daten vorliegen, wird wesentlich erleichtert, wenn man, wie ich es für Wasser¹⁾ in beschränktem Maße getan habe, das Energiediagramm für Isopentan in einem U, v -Blatt entwirft. Hr. Kleiminger²⁾ hat auf meine Veranlassung die Berechnung vollständig durchgeführt. Ich entnehme die Zahlen der folgenden Tabelle und das sie darstellende Diagramm seiner Arbeit.

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 907—930. 1905.

2) R. Kleiminger, Inaug.-Diss. Rostock 1907.

Setzt man den Energieinhalt des flüssigen Isopentans bei $t = 0^\circ \text{C.}$ willkürlich $U_0 = 0$, so ist der Energieüberschuß $U_1 - U_0$ bei der Temperatur ϑ , solange die Substanz noch flüssig ist, also in den Temperaturgrenzen ϑ_0 bis ϑ_* entsprechend den Volumengrenzen v_0 bis v_* , gegeben durch

$$U_1 - U_0 = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} c_i d\vartheta,$$

worin c_i , die „innere“ spezifische Wärme, definiert ist als die spezifische Wärme c_s der Flüssigkeit im Sättigungszustand, vermindert um die mit der Flüssigkeitsausdehnung verbundene äußere Arbeit; also

$$c_i = c_s - p_s \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta}.$$

Diese spezifische Wärme ist von mir¹⁾ für Isopentan experimentell bis zur kritischen Temperatur bestimmt, und den Daten entsprechend ist in Tab. 2 der Wert von $U_1 - U_0$ angegeben und in der Figur als Funktion des jeder Temperatur entsprechen-

den Sättigungsvolumens eingezeichnet. Zu jedem Volumen v_1 gehört ein bestimmtes zweites Sättigungsvolumen v_2 , und der Energieüberschuß

$$U_2 - U_1 = q$$

ist durch die Verdampfungswärme gegeben. Dadurch ist die Energiekurve der Sättigungszustände in einem Uv -Blatt konstruierbar.

¹⁾ C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12. p. 154—185. 1903.

Tabelle 2.

Isopentan.

ϑ	v_1 cm ³	U_1 cal	v_2 cm ³	U_2 cal
273	1,5644	0	900	80,48
293	1,614	10,4	424	85,76
313	1,670	21,25	224,2	91,25
333	1,734	32,40	128	98,74
353	1,805	44,6	78	106,35
373	1,895	57,05	49,5	113,39
393	2,004	70,00	32,3	120,96
413	2,154	83,15	21,1	126,95
433	2,378	97,50	13,71	132,74
453	2,859	115,1	7,95	136,09
456	3,020	118,6	7,04	135,85
459	3,303	123,55	5,96	135,42
460,8	4,266	130,70	4,266	130,70

Verfolgt man in der Figur die ausgezogene Sättigungsenergiekurve, so sieht man, daß sie in dem engen Volumintervall von $v_1 = 1,5644$ bis $v_* = 4,266$ steil ansteigt; aber auch über dieses Volumen hinaus nimmt U_1 noch weiter zu bis zum Werte $U_2 = 136,09$ bei dem Volumen $v_2 = 7,95$ cm³ entsprechend der Sättigungstemperatur $t = 180^\circ \text{C.}$, um dann bei größeren v_2 wieder abzunehmen.

Das Maximum der Energiekurve liegt also nicht im kritischen Punkt K , sondern bei niederer Temperatur und größerem Volumen. Clausius bezeichnet mit h_s die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes; zieht man von ihr die äußere Arbeit $p_s (dv_2/d\vartheta)$ ab, so gewinnt man die „innere“ spezifische Wärme oder die Energieänderung im gesättigten Dampfzustand durch

$$h_i = \left(\frac{dU_s}{d\vartheta} \right)_s = h_s - p_s \frac{dv_2}{d\vartheta}$$

analog der inneren spezifischen Wärme der Flüssigkeit.

Im Uv -Blatt ist $\partial U_s / \partial v$ durch die Neigung der Energie-sättigungskurve gegeben. Da diese zwischen v_0 und v_* stets wächst, ist also auch die auf 1°C. berechnete Energieänderung

$$c_i = \frac{dU_1}{d\vartheta} = \frac{\partial U_s}{\partial v} \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta}$$

stets positiv, da dv_1/dt auch stets positiv ist bis zum kritischen Punkt.

Im Dampfzustand der Energiekurve ist aber zwischen v_n und $v_m = 7,95 \text{ cm}^3$, den Temperaturen t_n und $t = 180^\circ \text{ C.}$ entsprechend $\partial U_s/\partial v$ positiv, dagegen $dv_2/d\vartheta$ negativ und folglich in diesem Intervall

$$h_i = \frac{dU_s}{d\vartheta} = \frac{\partial U_s}{\partial v} \frac{dv_2}{d\vartheta}$$

negativ, während es für den weiteren Verlauf der Energiekurve stets positiv ist, weil beide h_i zusammensetzenden Faktoren für sich negativ sind.

Das Diagramm läßt sofort ablesen, daß $\int_{\vartheta}^{\vartheta_n} c_i d\vartheta$ die Höhendifferenz zwischen den Punkten K und A darstellt und ebenso $\int_{\vartheta}^{\vartheta_n} h_i d\vartheta$ die Höhendifferenz zwischen K und B , wenn A und B die zwei Sättigungszustände bei gleicher Temperatur darstellen. Also wird:

$$\int_{\vartheta}^{\vartheta_n} (h_i - c_i) d\vartheta = U_2 - U_1 = \varrho$$

und somit

$$h_i - c_i = \frac{d\varrho}{d\vartheta}.$$

Da nun nach Gleichung (5)

$$\varrho = c R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

ist, folgt

$$(8) \quad h_i - c_i = \frac{d}{d\vartheta} \left\{ c R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1} \right\}.$$

Oder

$$(8a) \quad \begin{cases} c_i = \frac{d}{d\vartheta} \{ c R \vartheta \ln v_1 \} + f(\vartheta) + A, \\ h_i = \frac{d}{d\vartheta} \{ c R \vartheta \ln v_2 \} + f(\vartheta) + A, \end{cases}$$

worin $f(\vartheta)$ und A eine unbekannte Funktion von ϑ bzw. eine Konstante bedeuten, die bei der Differenzbildung herausfallen.

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß, wenn man c_i und h_i als Funktion der Temperatur allein darstellen will, man wieder

die Vorfrage zu lösen hat, die Sättigungsvolumina v_1 und v_2 als Temperaturfunktionen darzustellen. Das ist dasselbe Problem, welches schon im vorigen Abschnitt hervortrat, dessen Lösung aussteht. Eine allgemeine weitere Verfolgung ist damit abgeschnitten; aber da c_i für Isopentan beobachtet ist und damit auch h_i durch

$$h_i = c_i + \frac{d\varrho}{d\vartheta}$$

gegeben ist, andererseits auch die Ausdrücke $c R \vartheta \ln v_1$ und $c R \vartheta \ln v_2$ ohne weiteres aus den Beobachtungsdaten berechenbar sind, so kann man aus diesen Daten wenigstens einen Schluß ziehen auf die Zusatzglieder in Gleichung (8a).

Es ergibt sich das einfache Resultat, daß man mit großer Annäherung auch setzen kann:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_i = \frac{d}{d\vartheta} \{c R \vartheta \ln v_1\} + \alpha \vartheta, \\ h_i = \frac{d}{d\vartheta} (c R \vartheta \ln v_2) + \alpha \vartheta, \end{array} \right.$$

worin für Isopentan zu setzen ist

$$\alpha = 0,0016 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}^2}.$$

Inwieweit diese empirische Darstellung den Beobachtungen genügt, zeigt die Tab. 3 in der unter c_i und h_i „berechnet“ die nach dieser Gleichung berechneten Werte verglichen sind mit den direkten Beobachtungswerten von c_i bezüglich von

$$h_i = c_i - \frac{d\varrho}{d\vartheta}.$$

Alle Größen sind in cal/ $^\circ\text{C}$. gemessen.

Vergleicht man die berechneten c_i -Werte mit den beobachteten, so bemerkt man, daß die Übereinstimmung zwar durchaus nicht vollkommen, aber doch im ganzen zufriedenstellend ist. Man kann füglich nicht mehr erwarten, denn alle in der Tabelle vorkommenden Größen sind Differentialquotienten, die nur durch Differenzbildung aus den beobachtbaren Integralwerten gewonnen sind.

Auch die „berechnete“ Energieänderung h_i des gesättigten Dampfes stimmt recht befriedigend mit der zwar nicht unmittelbar beobachteten, aber doch aus den Beobachtungen in

Tabelle 3.

Isopentan: $c = 1,70$.

	$0,0016 \vartheta$	$\frac{d}{d\vartheta} c R \vartheta \ln v_1$	$\frac{d}{d\vartheta} c R \vartheta \ln v_2$	c_i berechnet	h_i berechnet	c_i beobachtet	$\frac{d\varrho}{d\vartheta}$	h_i
283	0,453	0,043	-0,190	0,496	0,263	0,513	-0,280	0,233
293	0,469	0,045	-0,190	0,504	0,279	0,528	-0,260	0,268
303	0,485	0,048	-0,178	0,533	0,307	0,547	-0,238	0,309
313	0,501	0,049	-0,178	0,550	0,323	0,556	-0,228	0,328
323	0,517	0,052	-0,178	0,569	0,339	0,571	-0,228	0,343
333	0,533	0,054	-0,180	0,587	0,353	0,587	-0,238	0,339
343	0,549	0,060	-0,181	0,609	0,368	0,603	-0,233	0,370
353	0,565	0,064	-0,184	0,629	0,381	0,620	-0,235	0,385
363	0,581	0,069	-0,191	0,650	0,390	0,640	-0,265	0,375
373	0,597	0,075	-0,202	0,672	0,395	0,662	-0,285	0,377
383	0,613	0,082	-0,211	0,695	0,402	0,685	-0,287	0,398
393	0,629	0,090	-0,223	0,719	0,406	0,707	-0,306	0,401
403	0,645	0,102	-0,240	0,747	0,405	0,724	-0,342	0,382
413	0,661	0,116	-0,262	0,777	0,399	0,753	-0,374	0,379
423	0,677	0,136	-0,294	0,813	0,383	0,793	-0,432	0,361
433	0,693	0,170	-0,350	0,863	0,343	0,856	-0,532	0,324
443	0,709	0,286	-0,450	0,995	0,259	0,950	-0,715	0,235
453	0,725	0,478	-0,705	1,20	0,020	1,17	-1,20	0,000
458	0,733	?	?	?	?	?	?	?
460,8	0,738	?	?	?	?	?	?	?

anderer Weise abgeleiteten Werten gut überein. Der merkwürdige Verlauf dieser Größe, die von niederen Temperaturen beginnend erst wächst, durch ein Maximum hindurchgeht, um bei Temperaturen nahe der kritischen durch den Wert 0 hindurch zu negativen Werten überzugehen, die aber wegen der Unsicherheit der Bildung der Differentialquotienten nicht sicher berechenbar sind, ist richtig dargestellt.

Hiernach erscheint die Darstellung

$$c_i = \frac{d}{d\vartheta} (c R \vartheta \ln v_1) + \alpha \vartheta,$$

$$h_i = \frac{d}{d\vartheta} (c R \vartheta \ln v_2) + \alpha \vartheta$$

gerechtfertigt, worin für Isopentan $\alpha = 0,0016$ zu setzen ist.

Es wäre von Interesse, die Bedeutung des Faktors

$$\alpha = \left[\frac{\text{cal}}{^\circ \text{C}^2} \right]$$

zu ermitteln. Vermutlich wird auch er mit den kritischen Daten in Zusammenhang stehen. Da bisher nur die eine Substanz, Isopentan, in genügendem Umfange beobachtet vorliegt, ist es mir noch nicht gelungen, diesen Faktor α zu deuten.

6. Alle weiteren Folgerungen, welche aus der Beobachtungstatsache, welche durch Gleichung (5) dargestellt ist, abgeleitet werden können, verlangen eine bestimmte Annahme für die Ausdehnungswärme $(\partial U / \partial v)_\vartheta$.

Es liegt ja natürlich nahe anzunehmen, daß zwischen den Sättigungspunkten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta = \frac{c R \vartheta}{v}$$

zu setzen ist, oder anzunehmen, daß, wie es in der Figur durch die punktierten Kurven angedeutet ist, die Energieisothermen im Zweiphasengebiet logarithmische Kurven sind.

Diese Annahme ist zwar die einfachste, aber nicht die einzig zulässige, denn eine jede beliebige Kurve, welche nur an den Sättigungspunkten zu der gleichen Energiedifferenz

$$U_2 - U_1 = Q = c R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

führt, würde zulässig sein.

Es ist aber weiter sofort ersichtlich, daß eine jede Annahme für die Ausdehnungswärme durch

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p$$

auf einen ganz bestimmten Verlauf der Druckisotherme führt. Da nun für den Verlauf der Druckisotherme durch das Maxwell'sche Theorem ganz bestimmte Bedingungen gegeben sind, so ist nur eine solche Annahme zulässig, die auch mit diesem Theorem in Einklang sind. Meine umfangreichen Berechnungen, nach dieser Richtung weiter zu kommen und damit auch das Problem der Zustandsgleichung zu fördern, haben noch nicht zu genügend klaren Resultaten geführt.

Kiel, Januar 1908.

(Eingegangen 16. Januar 1908.)