5. Die Energieisothermen des Wassers bei hohen Temperaturen; von C. Dieterici.

1. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich die Resultate meiner Beobachtungen über die Flüssigkeitswärme des Wassers mitgeteilt. Während dort nur die auf Temperaturen unter 100° C. sich beziehenden Beobachtungen diskutiert sind, sollen hier die bei höheren Temperaturen gemachten Beobachtungen zu der Berechnung der Energieisothermen des Wassers benutzt werden.

In jener Arbeit ist hervorgehoben, daß, da die untersuchte Substanz, das Wasser, in vollkommen geschlossenen Gefäßen erhitzt, also äußere Arbeit nicht geleistet wurde, tatsächlich die Energieänderung des Wassers im flüssigen Zustande unter dem Sättigungsdruck oder, wie ich sie auch bezeichnet habe, die „innere“ spezifische Wärme des Wassers zur Wahrnehmung gelangt ist. Wir sind nun gewohnt, uns den Zustand einer Substanz in dem bekannten $p v$ -Blatt durch die Druckisothermen und die die Sättigungszustände verbindende Grenzkurve oder Sättigungskurve darzustellen. Durch die ausgeführten Beobachtungen sind wir daher auch imstande, für jeden Punkt des inneren Astes der Grenzkurve den Energieüberschuß bei t^0 über dem Sättigungszustand bei 0° C., welcher hier als Nullniveau der Energie gewählt wird, in Kalorien gemessen durch $c_m \cdot t$ anzugeben.²⁾ Weiter ist aber bei t^0 C. der Energieüberschuß des gesättigten Dampfzustandes über dem des flüssigen Zustandes durch die innere Verdampfungswärme q_i bestimmt und folglich ist auch durch

$$c_m \cdot t + q_i$$

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 593—620. 1905.

2) Es ist hierdurch wohl deutlich, daß unter Energieüberschuß bez. abgekürzt ‚Energie‘ im Sinne der mechanischen Wärmetheorie die Wärmemenge gemeint ist, welche von außen dem System zugeführt werden muß, um die innere Arbeit zu leisten.

der Energieüberschuß des bei t° C. dampfförmigen Sättigungszustandes über dem gewählten Nullniveau gegeben.

Endlich ist durch die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p,$$

deren Integration zwischen den Sättigungszuständen ja auch den Ausdruck für die innere Verdampfungswärme liefert, ganz allgemein die Energieänderung mit dem Volumen bei konstanter Temperatur gegeben. Sind also für den ungesättigten Dampfzustand die bei jedem Volumen und Temperatur auftretenden Drucke bekannt, so ist es möglich, die Energieänderung, vom Sättigungszustand beginnend, auch im ungesättigten zu verfolgen und daher auch die Energieisothermen zu konstruieren.

Die Berechnung und Darstellung der Energieisothermen in einem Uv -Blatt ist außerordentlich lehrreich und kann in ihrer Bedeutung den Druckisothermen im $p v$ -Blatt an die Seite gestellt werden, denn während die letzteren die bei einer Änderung des Systems geleistete äußere Arbeit abzulesen gestatten, geben die ersteren den auf innere Arbeit aufzuwendenden Wärmebedarf. Die Berechnung soll hier für die Temperaturen 160 — 260° C. ausgeführt werden, weil durch die Beobachtungen von W. Ramsay und S. Young¹⁾ über den Druck des überhitzten Wasserdampfes für dieses Temperaturintervall die nötigen Daten vorliegen. Die erreichbare Genauigkeit ist zwar keine vollständig befriedigende, sie genügt aber, um wenigstens die wichtigsten Eigenschaften der Energieisothermen hervortreten zu lassen.

2. Der Energieüberschuß des flüssigen Wassers unter dem Sättigungsdruck ist bis 300° C. durch meine Beobachtungen direkt auf etwa 0,2 Proz. genau gegeben. Bei der Berechnung der inneren Verdampfungswärme des Wassers treten aber sofort Unsicherheiten auf. Es ist nicht möglich, sie auf die bekannten kalorimetrischen Versuche Regnaults über die Verdampfungswärme des Wassers zu stützen, da diese nur bis

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Transact. London A. p. 107 bis 130. 1892.

195° C. gehen und gerade bei Temperaturen über 200° C. bei Wasser vollständig andere Verhältnisse eintreten.

Daher habe ich die Berechnung mit den bekannten Gleichungen für die Verdampfungswärme

$$r = \vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2 - v_1)$$

und die äußere Arbeit

$$A = p_s (v_2 - v_1)$$

ausgeführt, und dabei neben den von Battelli¹⁾ und Ramsay und Young bei hohen Temperaturen ausgeführten Beobachtungen über das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes v_2 bez. der Flüssigkeit v_1 noch zwei Gesichtspunkte herangezogen.

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Notiz²⁾ nachgewiesen, zeigt bei Wasser zwischen 150° C. und der kritischen Temperatur 365° C. das Verhältnis $A:r$ oder der Nutzeffekt des isothermen Verdampfungsvorganges eine besonders einfache Abhängigkeit von der (absoluten) Temperatur; denn es ergab sich

$$\frac{r}{A} = \frac{\vartheta}{p_s} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = \frac{7,4 \vartheta_{\infty}}{\vartheta}.$$

Hierdurch ist zunächst das Verhältnis $r:A$ so genau bestimmt, wie es die Dampfdruckbeobachtungen überhaupt nur zulassen. Gelingt es nun weiter, für eine der beiden Größen noch eine Abhängigkeit von ϑ zu finden, so sind beide, und also auch ihre Differenz, die innere Verdampfungswärme q , bestimmt.

Ferner habe ich in einer früheren Arbeit³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die äußere Arbeit A bei niederen Temperaturen mit dieser wächst, bei hohen aber abnimmt, um bei der kritischen Temperatur dem Werte Null zuzustreben. Bei einer gewissen Temperatur ϑ_m hat also $A = p_s (v_2 - v_1)$ ein Maximum und dieses fand sich bei verschiedenen Substanzen nahezu gleich, bestimmt durch

$$\frac{\vartheta_{\infty}}{\vartheta_m} = 1,3,$$

1) Vgl. A. Battelli, Winkelmanns Handbuch II, 2. p. 769. 1896.

2) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 15. p. 860—864. 1904.

3) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 6. p. 861—869. 1901.

oder bei der reduzierten Temperatur

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_\infty} = 0,77.$$

Auch bei Wasser bewahrheitet sich diese Bemerkung, denn für Wasser ist das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes v_2 , des Dampfes beobachtet von Battelli¹⁾:

t	v_2
182,9	187,6 ccm
202,2	125,4
231,4	72,41

und Ramsay und Young geben folgende zwei Zahlenreihen an, die eine als beobachtet, die zweite als durch Ausgleich wieder berechnet:

t	v_2 beob.	v_2 ber.
230	73,00 ccm	73,06
240	60,65 „	61,28
250	50,30 „	51,43
260	42,40 „	43,19
270	37,20 „	36,15

Eine graphische Darstellung dieser Zahlen läßt die in folgender Tabelle I benutzten Werte für v_2 ablesen, die von Ramsay und Young beobachteten Flüssigkeitsvolumen sind unter v_1 angeführt und unter p , der Dampfdruck. Damit sind dann unter A die äußeren Arbeiten in Kalorien berechnet, wobei das mechanische Wärmeäquivalent gleich 427,4 Gramm-Meter gesetzt ist.

Wenn ja natürlich eine Kurvendarstellung der Werte für v_2 die Einzelwerte nicht auf Bruchteile eines Prozentes genau geben kann, so zeigt doch die Berechnung und eine graphische Darstellung der äußeren Arbeiten, daß diese Größe zwischen

1) A. Battelli, l. c.

Tabelle I.

t	v_2 ccm	v_1 ccm	p_s mm Hg	A Kal.
180	197,5	1,1260	7485	46,45
190	161,0	1,1407	9315	47,37
200	130,5	1,1566	11550	47,52
210	106,0	1,1733	14210	47,39
220	87,5	1,1914	17315	47,53
230	72,7	1,2112	20945	47,62
240	60,4	1,2320	25155	47,33
250	50,5	1,2533	29985	46,95
260	42,5	1,2755	35520	46,59
270	36,0	1,2985	41810	46,03

200 und 230° C. etwa bei $t = 220^\circ$ C. ein Maximum haben muß. Bei Annahme von $t_m = 220$ wird aber

$$\frac{\vartheta_\kappa}{\vartheta_m} = \frac{638}{493} = 1,294,$$

oder fast genau gleich dem bei anderen Stoffen gefundenen Werte.

Die vorstehende Arbeitsberechnung lehrt also, daß, wenn man nach einer empirischen Formel für die Verdampfungswärme des Wassers in diesem Temperaturintervall sucht, nur eine solche Anwendung finden kann, welche mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{r}{A} = \frac{7,4 \vartheta_\kappa}{\vartheta}$$

bei annähernd $\vartheta = 493$ ein Maximum für A mit dem annähernten Werte $A = 47,5$ Kal. berechnen läßt.

Bei dieser Temperatur ist, wie sich aus

$$\frac{dA}{d\vartheta} = \frac{1}{7,4 \vartheta_\kappa} \frac{d}{d\vartheta} (r \cdot \vartheta) = 0$$

sofort ergibt,

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{d(q + A)}{d\vartheta} = \frac{dq}{d\vartheta} = -\frac{r}{\vartheta}.$$

Die bekannte Regnaultsche Formel für die Verdampfungswärme des Wassers genügt dieser Bedingung nicht; ebenso-

wenig Hrn. Winkelmanns¹⁾ Berechnung der Regnaultschen Versuche. Dagegen kann man durch

$$r = 594,8 - 0,559 \cdot t - 0,000002234 t^2$$

die Regnaultsche Formel so erweitern, daß sie sowohl meine bei 0° C. früher ausgeführte Bestimmung²⁾ der Verdampfungswärme wiedergibt, zwischen 100 und 200° C. die Regnaultschen Beobachtungen darstellt, in der Nähe von 220° ein Arbeitsmaximum berechnen läßt und auch mit den Beobachtungen von Ramsay und Young in guter Übereinstimmung ist. Diese Formel habe ich bei einer für technische Zwecke bestimmten Publikation benutzt.³⁾

Ihr Mangel liegt darin, daß sie nicht für $t = t_n$ auf den Wert $r_n = 0$ führt, und daher habe ich nach einer weiteren Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur gesucht.

Den Ausgangspunkt bildete Hrn. Thiesens Gleichung⁴⁾

$$r = a \cdot \sqrt[3]{\vartheta_n - \vartheta},$$

für welche zwar eine theoretische Begründung fehlt, welche aber mit der Gleichung

$$\frac{dr}{d\vartheta} = -\frac{r}{\vartheta}$$

sofort die Temperatur des Arbeitsmaximums bei

$$\vartheta_m = \frac{3}{4} \vartheta_n,$$

oder bei der reduzierten Temperatur

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_n} = 0,75$$

berechnen läßt, d. h. für Wasser bei $t_m = 205,5^\circ \text{C.}$

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208—239. 1880.

2) C. Dieterici, Wied. Ann. 37. p. 494—508. 1889. Der unter Zugrundelegung der von Schuller und Wartha für das Eiskalorimeter 15,44 mg Hg für die mittlere Kalorie erhaltene Wert war 596,80; er ist hier auf die von mir neu bestimmte Zahl 15,491 mm Hg umgerechnet.

3) C. Dieterici, Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure 49. p. 362—367. 1905.

4) M. Thiesen, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 16. p. 80 bis 82. 1897.

Die Arbeitsberechnung der Tab. I verlangt zwar das Arbeitsmaximum bei 220° C. oder der reduzierten Temperatur $\tau = 0,77$, aber die Tatsache, daß die Thiesensche Formel einen naheliegenden Wert für diese Temperatur ergibt, ist beachtenswert. Und in der Tat genügt es, in die Thiesensche Formel die innere Verdampfungswärme ϱ statt der totalen r einzuführen, also

$$\varrho = a \cdot \sqrt[3]{\vartheta_{\infty} - \vartheta} = a \sqrt[3]{\vartheta_{\infty}} \cdot \sqrt[3]{1 - \tau}$$

zu setzen, um mit Hilfe der Bedingung für das Arbeitsmaximum die reduzierte Temperatur dieses bei

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_{\infty}} = 0,77$$

berechnen zu lassen, d. h. so, wie es die Tab. I verlangte. Die Konstante a ist durch die Maximumsbedingung nicht bestimmt, sie kann aber durch eine Annahme über die Größe der äußeren Arbeit bei ϑ_m bestimmt werden, und da diese nach der Tab. I den angenäherten Wert $A = 47,50$ Kal. haben muß, so erhält man für Wasser

$$\varrho = [77,54 \cdot \sqrt[3]{\vartheta_{\infty} - \vartheta}] \text{ Kal. ,}$$

oder auch

$$\varrho = 667,53 \cdot \sqrt[3]{1 - \tau} \text{ Kal.}$$

Mit dieser Formel ist in der folgenden Tabelle zunächst ϱ , die innere Verdampfungswärme, dann durch

$$\frac{\varrho}{A} = \frac{7,4 \cdot \vartheta_{\infty}}{\vartheta} - 1$$

die äußere Arbeit A , und durch die Summe auch r , die totale Verdampfungswärme, berechnet; dann folgt der Dampfdruck und die den angegebenen Werten von A entsprechenden Sättigungsvolumen.

Unter U_1 ist dann der nach meinen Beobachtungen durch $c_m \cdot t$ gegebene Energieüberschuß des flüssigen Wassers bei t° C. über 0° C., und durch Addition von ϱ unter U_2 der Energieüberschuß des gesättigten Dampfes angeführt.

Tabelle II.

	ϱ Kal.	A Kal.	r Kal.	p_s mm Hg	v_1 ccm	v_2 ccm	U_1 Kal.	U_2 Kal.
150	464,5	45,71	510,2	3550	1,09	405,9	150,9	615,4
160	457,2	46,16	503,4	4596	1,10	316,8	161,2	618,4
170	449,7	46,56	496,2	5875	1,11	250,2	171,6	621,3
180	441,8	46,89	488,7	7435	1,18	199,3	182,0	623,8
190	433,7	47,16	480,9	9315	1,14	160,3	192,5	626,2
200	425,3	47,35	472,6	11550	1,16	130,1	203,1	628,4
210	416,5	47,47	464,0	14210	1,17	106,2	213,8	630,3
220	407,4	47,50	454,9	17315	1,19	87,43	224,5	631,9
230	397,8	47,43	445,2	20945	1,21	72,40	235,3	633,1
240	387,7	47,26	435,0	25153	1,23	60,30	246,1	633,8
250	377,1	46,97	424,0	29985	1,25	50,50	257,2	634,3
260	365,8	46,56	412,4	35520	1,27	42,48	268,2	634,0
270	353,8	45,98	399,8	41810	1,30	35,87	279,4	633,2
280	340,9	45,23	386,1	48950	(1,32)	30,87	290,6	631,5
290	327,0	44,27	371,3	56930	(1,35)	25,80	301,9	628,9
300	311,8	43,06	354,9	65900	(1,38)	21,92	313,5	625,3

Fig. 1.

Konstruiert man, wie es in Fig. 1 geschehen ist, den Zahlen dieser Tabelle entsprechend die Energiekurve der Sättigungszustände des Wassers in einem Uv -Blatt, so sieht man, daß die Energiegrenzkurve zuerst fast senkrecht aufsteigt. In dem Gebiet zwischen $v_s = 1,4$ und $v_s = 22$ ccm muß dann eine

scharfe Krümmung eintreten, welche, weil die nötigen experimentellen Daten fehlen, in der Figur punktiert gezeichnet ist. Bei etwa $v_s = 50$ ccm oder der Sättigungstemperatur $t = 250^\circ \text{C}$. hat die Energiegrenzkurve ein Maximum, dem eine langsame Abnahme bei wachsendem v folgt. Die Energiekurve der Grenzzustände hat also eine vollkommen andere Gestalt als die Druckkurve der Grenzzustände. Denn während letztere ihr Maximum im kritischen Volumen hat, welches bei Wasser wohl bei $v = 4$ ccm zu suchen ist¹⁾, hat die Energiekurve ihr Maximum bei einem viel größeren Volumen, bei $v = 50$ ccm, welches dadurch bestimmt ist, daß bei der diesem Sättigungsvolumen entsprechenden Temperatur die Zunahme der Flüssigkeitswärme gleich ist der Abnahme der inneren Verdampfungswärme.

Die geraden geneigten Linien, welche bei gegebener Temperatur die Sättigungsvolumina verbinden, entsprechen den horizontalen Linien konstanten Dampfdruckes im p - v -Blatt. Sie geben im Energiediagramm den Energiesprung bei der Verdampfung oder die innere Verdampfungswärme, und sind die Durchschnitte der Energieisothermen durch die Sättigungsfläche der Energie im Zweiphasenzustand. Die kritische Energieisotherme muß, weil ja $v_s = v_l = v_k$ wird, die Sättigungskurve im Punkte $v = v_k$, also für Wasser etwa bei $v = 4$ ccm tangieren.

3. Es handelt sich nun darum, die Energieisothermen in das Gebiet der Überhitzung zu verfolgen. Hierzu dient die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

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

Von W. Ramsay und S. Young sind im Temperaturintervall $140 - 270^\circ \text{C}$. die Drucke beobachtet, welche der Wasserdampf vom Sättigungsvolumen beginnend bis zum größten beobachteten Volumen $v = 650$ ccm ausübt, und tabellarisch zusammengestellt, so daß man sowohl die Drucke wie auch durch Differenzenbildung den Spannungskoeffizienten $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ bei jedem Volumen entnehmen kann.

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

Eine erste Annäherung gewinnt man durch die Bemerkung von Ramsay und Young, daß ebenso, wie sie es bei anderen Stoffen fanden, bei $v = \text{konst.}$ der Spannungskoeffizient $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ nahezu unabhängig von der Temperatur ist; also bei $v = c$ gesetzt werden kann:

$$p = b \cdot \vartheta - a,$$

$$\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p = a,$$

worin a und b Volumenfunktionen sind, welche aus den Beobachtungen abgeleitet werden können. Die Integration über a gibt dann durch

$$dU = \int_v^{v'} a \cdot dv$$

den Energiezuwachs, welcher zwischen dem Volumen v und v' bei konstanter Temperatur liegt.

Diese Darstellung ist eine Annäherung, welche zulässig ist, wenn der Dampf stark überhitzt ist, aber nicht mehr zulässig, wie Ramsay und Young ausdrücklich betonen, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß bei dem betrachteten Volumen der Sättigungszustand nahe ist. Eine graphische Darstellung der Spannungskoeffizienten in der Nähe der Sättigung gestattet dann auch hier, diese Größe annähernd zu bestimmen, und in dieser Weise habe ich in einer vorläufigen Mitteilung und in einer für technische Zwecke bestimmten die Energiekurven berechnet.

Indessen habe ich mich inzwischen überzeugt, daß man die Berechnung noch etwas strenger ausführen kann. Bildet man nämlich mit den Beobachtungen von Ramsay und Young die Produkte $p v$, so finden sie sich größer als $R \vartheta$, wenn v und ϑ groß sind; oder der Wasserdampf ist in diesem Zustand ein Gas „plus que parfait“. Das verschwindet aber, wenn man als Zustandsgleichung der inkohärenten Gase

$$p(v - b) = R \vartheta$$

ansetzt, also die van der Waalssche Volumenkorrektur berücksichtigt und als Näherungswert $b = \frac{1}{2} v_* = 2 \text{ ccm}$ für Wasser annimmt. In der folgenden Tabelle sind nach den Beobachtungen von Ramsay und Young die Produkte $p \cdot (v - b)$ in

Kalorien berechnet, welche zu dem in der ersten Kolumne angegebenen Volumen gehören, am Kopf jeder Kolumne steht der Wert $R \vartheta$, worin

$$R = \frac{84500}{18} \cdot \frac{1}{42740} \frac{\text{Kal.}}{^{\circ}\text{C.}} = 0,10984 \frac{\text{Kal.}}{^{\circ}\text{C.}}$$

gesetzt ist.

Tabelle III.

$R \vartheta =$ v	47,56 $t = 160$	49,76 180	51,96 200	54,15 220	56,35 240	58,55 Kal. 260 ° C.
650 ccm	46,38	48,85	51,24	53,60	56,07	58,44
600	46,14	48,55	51,08	53,46	56,40	58,40
550	46,02	48,38	50,99	53,51	56,06	58,40
500	45,88	48,24	50,85	53,46	56,02	58,38
450	45,67	48,32	50,80	53,31	55,86	58,35
400	45,64	48,13	50,66	53,25	55,74	58,27
350	45,24	47,88	50,49	52,92	55,58	58,24
316,8	46,02 ¹⁾	—	—	—	—	—
300		47,76	50,88	53,03	55,60	58,08
250		47,49	50,18	52,86	55,47	58,08
200		46,11	49,75	52,44	55,00	57,71
199,3		46,66 ¹⁾	—	—	—	—
175			49,49	51,89	54,49	57,10
150			48,18	51,10	53,52	56,18
130,1			47,06	—	—	—
125				51,00	52,79	55,38
100				48,82	51,59	53,92
90				47,70	50,90	53,21
87,4				47,04	—	—
80					50,00	52,25
70					48,61	51,87
60,3					46,65	—
60						49,91
50						47,52
45						45,99
42,5						45,76

1) Daß diese zwei Zahlen etwas zu groß sind, liegt vermutlich daran, daß die Sättigungsvolumina bei niederen Temperaturen durch die empirische Formel für q etwas zu groß bestimmt sind.

Übersieht man die Isotherme 260° , so ist ersichtlich, daß bei $v > 400$ ccm die Differenz zwischen $R\vartheta$ und $p(v-b)$ verschwindend klein ist, so daß man sagen darf, daß bei dieser Verdünnung und dieser Temperatur der Wasserdampf sehr nahe dem Gaszustande ist. Hält man dasselbe Volumen fest, geht aber zu niedrigeren Temperaturen über, so zeigt sich, daß die Differenz $R\vartheta - p(b-v)$ in dem Maße als die Temperatur sinkt, größer wird. Man kann also durchaus nicht, wie es die van der Waalsche Zustandsgleichung tut, die Differenz als von der Temperatur unabhängig ansehen und kann daher auch nicht, wie es die erste annähernde Darstellung der Beobachtungen von Ramsay und Young tut, den Spannungskoeffizient $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ als von der Temperatur unabhängig ansehen, sondern muß dem bei dieser Art der Berechnung hervorgetretenen Resultate, welches die Beobachtungen von Ramsay und Young enthalten, Rechnung tragen.

Ich habe daher die Differenzen $R\vartheta - p(v-b)$ für alle Beobachtungen von Ramsay u. Young gebildet, diese Abweichung von den Gasgesetzen graphisch dargestellt und durch glatte Kurvenziehung ausgeglichen. Die so ausgeglichenen Abweichungen δ lassen dann durch $R\vartheta - \delta/v - b$ den korrigierten Druck p berechnen, welcher von dem unmittelbar beobachteten nur außerordentlich wenig — stets innerhalb der Beobachtungsfehler — abweicht, und dann ist durch Differenzenbildung $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ gebildet.

Die Tab. IV, p. 919, gibt die korrigierten Werte von p in mm Hg und die daraus abgeleiteten Werte von $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ in mm Hg/ $^{\circ}$ C. Hinzugefügt ist noch der „theoretische“ Wert des Spannungskoeffizienten, berechnet durch $R/v - b$, worin $b = 2$ ccm angenommen ist.

Die Spannungskoeffizienten $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ sind nach dieser Tabelle in jeder Isochore — in den Horizontalreihen der Tabelle — nicht mehr vollständig gleich, sondern nehmen stets mit steigender Temperatur ab und nähern sich demjenigen der idealen Gase, und dazu zwingt die Berechnung der Tab. III. Die erste Annäherung nahm statt der veränderlichen Spannungskoeffizienten den Mittelwert als konstant an. Mit Hilfe der Zahlen dieser Tabelle bietet es nun keine Schwierigkeit mehr

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

für jeden Wert von ϑ und v zu berechnen und die Integration über v auszuführen, welche dann die Energieänderung in jeder Energieisotherme ergibt. Das Resultat der Berechnung ist in folgender Tab. V enthalten, in welcher $[U]_v^{650}$, d. h. die Energieänderung, welche zwischen dem Volumen v und dem größten (650 ccm) liegt, in Kalorien berechnet, angegeben ist.

Tabelle V.

 $[U]_v^{650}$.

	160	180	200	220	240	260
650	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
600	0,688	0,566	0,513	0,473	0,433	0,390
550	1,462	1,240	1,148	1,069	0,989	0,902
500	2,347	2,028	1,893	1,779	1,654	1,523
450	3,487	2,990	2,806	2,638	2,406	2,215
400	4,928	4,172	3,898	3,656	3,339	3,067
350	6,940	5,629	5,192	4,881	4,494	4,158
316,8	8,610	—	—	—	—	—
300		7,488	6,813	6,384	5,838	5,398
250		9,896	9,022	8,250	7,452	6,847
200		14,464	12,158	11,095	9,682	9,161
199,3		14,62	—	—	—	—
175			14,503	13,178	11,562	10,837
150			17,774	15,759	13,680	12,720
130,1			20,985	—	—	—
125				18,910	16,232	15,080
100				23,316	19,920	18,305
90				25,756	21,830	19,832
87,4				26,476	—	—
80					24,190	21,634
70					27,25	24,01
60,3					31,10	—
60						27,14
50						32,41
45						36,32
42,3						38,71

Die Berechnung in dieser Tabelle ist genauer ausgeführt, als es für die weitere Benutzung nötig ist, aus dem Grunde,

weil ja die Zahlen sich aus den Summen der Einzelintegrale zwischen je zwei aufeinander folgenden Volumenwerten zusammensetzen und sich daher auch alle Einzelfehler summieren.

Überblickt man die Zahlen je einer Isotherme, so sieht man, daß z. B. die unterste Isotherme $t = 160^\circ \text{C.}$ vom Volumen 400 bis 650 eine Energieänderung erleidet, welche größer ist als die der obersten Energieisotherme bei $t = 260^\circ \text{C.}$ Die Energieisothermen des Dampfes laufen also auch bei größerer Entfernung vom Sättigungszustand nicht streng parallel, wie es die erste Annäherung infolge der Annahme eines mittleren von der Temperatur unabhängigen Spannungskoeffizienten ergab, sondern die oberen Isothermen sind dem idealen Gaszustand näher als die unteren.

Die Gesamtenergieänderung vom Sättigungszustand bis zur größten beobachteten Verdünnung ist naturgemäß bei den oberen Isothermen erheblich größer, als bei den unteren.

Setzt man die Zahlen dieser Tabelle in umgekehrter Reihenfolge mit denjenigen der Tab. II zusammen, so erhält man die folgende Tab. VI, welche den Überschuß der Energie bei t und v der Gewichtseinheit Wassers über dem Energiezustand der flüssigen Substanz bei 0°C. in Kalorien verzeichnet.

Fig. 2.

Nach den Zahlen der Tab. VI sind im U, v -Diagramm der Fig. 2 die Energieisothermen des Wasserdampfes dargestellt.

Tabelle VI.

<i>v</i>	160	180	200	220	240	260
1,10ccm	161,2	—	—	—	—	—
1,13	—	182,0	—	—	—	—
1,16	—	—	203,1	—	—	—
1,19	—	—	—	224,5	—	—
1,23	—	—	—	—	246,1	—
1,27	—	—	—	—	—	268,2
42,3				—	—	634,0
45				—	—	636,4
50				—	—	640,3
60				—	—	645,6
60,3				—	633,8	—
70				—	637,6	648,7
80				—	640,7	651,1
87,4				631,9	—	—
90				632,6	643,1	652,9
100				635,1	645,0	654,4
125				639,5	648,7	657,6
130,1			628,4	—	—	—
150			631,6	642,6	651,2	660,0
175			634,9	645,2	653,3	661,9
199,3		623,8	—	—	—	—
200		624,0	637,2	647,3	655,2	663,6
250		628,5	640,4	650,1	657,5	665,9
300		630,9	642,6	652,0	659,1	667,3
316,8	618,4	—	—	—	—	—
350	620,1	632,8	644,2	653,5	660,4	668,6
400	622,1	634,3	645,5	654,7	661,6	669,7
450	623,5	635,4	646,6	655,7	662,5	670,5
500	624,6	636,4	647,5	656,6	663,2	671,2
550	625,6	637,2	648,2	657,3	663,9	671,8
600	626,3	637,9	648,9	657,9	664,5	672,3
650	627,0	638,4	649,4	658,4	664,9	672,7

4. Die hier berechneten und dargestellten Energieisothermen können natürlich nicht auf Bruchteile eines Prozentes genau sein, denn wie hervorgehoben, liegt schon in dem Energiesprünge zwischen den Sättigungszuständen, der inneren Verdampfungswärme, eine gewisse Unsicherheit und ferner ist ja

auch die Bildung des Spannungskoeffizienten im überhitzten Dampfe und damit die Bildung von $(\partial U / \partial v)_p$ nicht so sicher, daß nicht Einzelfehler, welche einige Prozente des Betrages ausmachen, vorkommen können. Da alle Einzelfehler sich summieren, so kann man naturgemäß nicht eine vollständige quantitative Exaktheit der Zahlen erwarten.

Eine Kontrollrechnung zeigt aber, daß die Unsicherheit doch nicht sehr groß sein kann. Für 0°C. habe ich früher die Verdampfungswärme r des Wassers bestimmt zu $r = 594,4$ Kal. und diese Zahl ist auf 0,1 Proz. genau. Zieht man von ihr die äußere Arbeit $p_s(v_2 - v_1)$ ab, welche bei 0°C. mit voller Sicherheit durch $R \vartheta_0 = 29,99$ Kal. gegeben ist, so erhält man durch $r - R \vartheta_0 = \varrho_0 = 564,4$ Kal. den Energiesprung zwischen flüssigem Wasser und dem bei 0°C. gesättigten Dampf vom Sättigungsvolumen 210000 ccm. Denkt man sich diesen Dampf um 160°C. erwärmt bei konstantem Volumen, so muß

$$\varrho_0 + c_v \cdot 160$$

den Endwert ergeben, dem die Energieisotherme 160°C. auf dem in Tab. VI eingeschlagenen Rechnungsweg zustrebt. Nun ist nach der kinetischen Gastheorie

$$c_v = \frac{3}{2} R(1 + \gamma) \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{2}{3(\kappa - 1)} - 1.$$

Nach de Lucchi ist aber für Wasserdampf:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1,277,$$

und folglich

$$c_v = 0,397.$$

Damit wird

$$\varrho_0 + c_v \cdot 160 = 564,4 + 63,5 = 627,9 \text{ Kal.}$$

Die Tab. VI läßt bei $v = 650$ ccm den Energiewert 627,0 ablesen; der Endwert, dem die U -Isotherme bei 160° zustrebt, ist wohl etwa auf 629 Kal. anzunehmen, d. h. so nahezu gleich dem soeben berechneten, daß man auf eine immerhin beträchtliche Zuverlässigkeit der eingeschlagenen Berechnung schließen muß.

Ein Blick auf die Gestalt der U -Isothermen zeigt, daß sie alle das charakteristische Merkmal haben, daß sie von der Energiekurve der Sättigungszustände mit einer Neigung

herausspringen, die um so größer ist, je höher die Temperatur liegt, und daß sie dann unter Abnahme der Neigung allmählich in die Horizontale $U = \text{konst.}$ übergehen, also das Eintreten des Gaszustandes anzeigen.

Geht man umgekehrt vom Gaszustand, der, soweit die Beobachtungen reichen, zwar annähernd, aber noch nicht vollkommen erreicht ist, aus, so kann man das Verhalten der U -Isothermen auch so charakterisieren, daß in dem Maße, als man sich dem Sättigungszustand nähert, die Energie des Dampfes abnimmt und die Isothermen kontinuierlich in den Energiesprung der Kondensation überleiten.

Aus diesem Verhalten ergeben sich zwei wichtige Folgerungen für c_v , die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen. Diese Größe ist ja sofort aus dem U -Diagramm ablesbar, indem man die Energiedifferenz bei konstantem Volumen zwischen je zwei aufeinander folgenden Isothermen bildet und sie durch die Temperaturdifferenz dividiert. Tut man das bei einem großen Volumen, etwa $v > 400 \text{ ccm}$, so sieht man, daß, da je zwei aufeinander folgende Isothermen nahezu parallel laufen, c_v nahezu unabhängig von v ist.

Geht man aber zu kleinerem v über und nähert man sich dem Sättigungszustand der unteren Isotherme, so wächst die Energiedifferenz, also auch c_v , weil sich die untere Isotherme zu ihrem Sättigungspunkte hin stärker senkt als die obere, welche ihrem Sättigungspunkte noch fern ist.

Daraus folgt: bei festgehaltener Temperaturdifferenz ist c_v bei großer Verdünnung annähernd konstant; wächst aber mit zunehmender Dichte und erreicht ein Maximum im Sättigungszustand.

Diese erste Folgerung ist schon von verschiedenen Forschern wahrscheinlich gemacht, so insbesondere von M. Reinganum¹⁾, der die bekannte Formel der Thermodynamik

$$\frac{dc_v}{dv} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_v = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}$$

auf die von S. Young an Isopentan gemachten Beobachtungen anwendete. Da aus diesen Beobachtungen folgte, daß $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ mit der Überhitzung abnimmt, wenn $v > v_*$ ist, so folgt für

1) M. Reinganum, Inaug.-Dissertation. Göttingen 1903.

die kritische Isotherme, daß c_v von $v = v_k$, beginnend mit wachsender Verdünnung, abnimmt. Es ist also dort wenigstens angenähert der Verlauf von c_v für die kritische Isotherme berechnet.

Den vollkommenen Verlauf der U -Isothermen konnte Hr. Reinganum nicht erhalten, weil ihm damals die Kenntnis der Flüssigkeitswärme mangelte.

Die hier gegebene Konstruktion der Energieisothermen des Wassers läßt als Ursache der Erscheinung, daß c_v bei konstanter Temperatur mit Verringerung des Volumens zunimmt, die Krümmung der U -Isothermen zum Sättigungspunkt hin erkennen, oder die Tatsache, daß die Kondensation sich schon im Dampf vorbereitet.¹⁾

Eine zweite Folgerung, welche derselben Ursache zuzuschreiben ist, gewinnt man, wenn man die Energiedifferenzen bei festgehaltenem Volumen zwischen je zwei aufeinander folgenden U -Isothermen bildet. Dann ist aus dem Diagramm sofort ersichtlich, daß c_v bei festgehaltenem Volumen mit der Überhitzung abnimmt, weil je höher diese steigt, die U -Isothermen immer näher aneinander rücken.

Daher ist also c_v des Wasserdampfes Volumen und Temperaturfunktion derart, daß es bei festgehaltenem ϑ mit v abnimmt, und bei konstant erhaltenem v mit ϑ abnimmt. Oder es sind die beiden zweiten Differentialquotienten

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_v \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta^2}$$

negativ.

Auf die Größe von c_v , wie sie aus den Energiedifferenzen der Tab. IV folgen, sei nur hingewiesen, denn es ist genug hervorgehoben, daß der absolute Betrag der U -Größen infolge der Unsicherheit der inneren Verdampfungswärme und der bei der Berechnung auftretenden Summierung der Einzelfehler immerhin um einige Einheiten unsicher sein kann. Bei der Bildung der Energiedifferenzen kommt diese Unsicherheit um so mehr in Betracht, als die Differenz klein ist. Daher kann

1) O. Tumlirz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien IIa. 108. p. 1395—1405. 1899, kommt bei seiner Berechnung der spezifischen Wärmen des überhitzten Wasserdampfes auf die gleiche Folgerung.

man nur Näherungswerte erwarten. Aus den Energiedifferenzen bei $v = 650$ ccm erhält man zwischen 260 und 200° C.

$$c_v = 0,56,$$

zwischen 200 und 260° C.

$$c_v = 0,38.$$

Die letztere Zahl ist fast völlig gleich dem nach der kinetischen Gastheorie berechneten, während die erstere wesentlich größer ist, weil der Dampf bei niederen Temperaturen herangezogenen Volumen noch nicht dem idealen Gaszustande gleich nahe ist, wie bei höherer Überhitzung.

Auch die Größe c_p kann dem Energiediagramm entnommen werden, indem man die Energiedifferenzen zwischen solchen Punkten bildet, in denen nach Tab. IV und II gleiche Drucke bestehen, und die leicht berechenbare Arbeit hinzuaddiert.

Eine Betrachtung, die der für c_v angestellten analog ist, zeigt dann leicht, daß im wesentlichen c_p das analoge Verhalten wie c_v zeigen muß; also vom größten Wert, der im Sättigungszustand eintritt, sowohl bei konstant erhaltenem ϑ mit dem Drucke und bei konstant erhaltenem Druck mit der Überhitzung abnehmen muß.

Da die quantitativen Verhältnisse hier nicht weiter interessieren, sei nicht näher darauf eingegangen, sondern nur die Bedeutung des qualitativen Ergebnisses, daß c_v des Wasserdampfes Volumen und Temperaturfunktion ist, für die Theorie der Zustandsgleichung behandelt.

5. Wir wissen, daß eine Zustandsgleichung

$$(1) \quad p = f(\vartheta, v)$$

bestehen muß, welche den Druck als eindeutige Funktion der hier als Unabhängige gewählten Parameter ϑ und v darstellt. Ebenso ist aber auch die Energie einer Substanz eine eindeutige Funktion der Parameter v , ϑ oder es besteht eine Gleichung

$$(2) \quad U = F(\vartheta, v).$$

Beide Funktionen sind nicht unabhängig voneinander, sondern

durch die dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie entspringende Gleichung

$$(3) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p$$

miteinander in Beziehung gesetzt.

Die Zustandsgleichung inkohärenter Substanzen, der Gase, ist uns bekannt und daher bietet es auch keine Schwierigkeit, die Energiegleichung aufzustellen.

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, für kohärente Substanzen — Dämpfe und Flüssigkeiten — in die allgemeine Form der von van der Waals geschaffenen Zustandsgleichung

$$(4) \quad p = \frac{R \vartheta}{v - b} - \pi$$

die speziellen Annahmen für die Volumenkorrektur b und den Kohäsionsdruck π so einzuführen, daß nicht nur eine qualitative, sondern auch quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen erreicht wird.

Insbesondere tritt der Mangel an Übereinstimmung hervor, wenn man die Folgerungen der Annahmen von van der Waals, daß b und π zwar Volumenfunktionen, aber beide unabhängig von ϑ sind, mit der an der Hand der Beobachtungen ausgeführten Berechnung der Energieisothermen vergleicht.

Denn bei diesen Annahmen folgt:

$$(5) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v = \frac{R}{v - b},$$

$$(6) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p = \pi,$$

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_v = \frac{\partial c_v}{\partial v} = 0,$$

$$(8) \quad \varrho = \int_v^{v_2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} \cdot dv = \int_{v_1}^{v_2} \pi \cdot dv,$$

$$(9) \quad c_p - c_v = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \cdot \left(\frac{dv}{\partial \vartheta} \right)_p = (p + \pi) \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_p.$$

Gleichung (5) verlangt, daß der Spannungskoeffizient bei gegebenem Volumen unabhängig von ϑ sei; er ist gar nicht beeinflusst von der Kohäsion; der gleiche für kohärente Sub-

stanzen, wie für nicht kohärente Gase, deren Molekeln aber als raumerfüllende Körper aufgefaßt sind.

Die Beobachtungen von Ramsay und Young zeigen in Tab. IV, daß die Folgerung (5) nicht erfüllt ist; denn sie ergeben, daß $(\partial p / \partial \vartheta)$ mit ϑ abnimmt, und wollte man auch bei der ersten Annäherung von Ramsay und Young stehen bleiben und in jeder Isochore mit Ausschluß der der Sättigung nahen Temperaturen einen konstanten Mittelwert für $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ einführen, so müßte dieser wesentlich größer angenommen werden als der in Tab. IV nach $(\partial p / \partial \vartheta)_v = R/v - b$ für inkohärente Gase berechnete, und man müßte daher so große Werte für b annehmen, daß sie völlig außerhalb des Bereiches jeder theoretischen Rechtfertigung lägen.

Nach Gleichung (6) müßte weiter die Energieänderung direkt gleich dem Kohäsionsdruck sein, also auch die Gleichung der Energieisotherme durch die Hypothese für letzteren gegeben sein und da dieser von van der Waals unabhängig von ϑ nur abhängig von v angenommen wird, müßten die Energieisothermen in ihrem ganzen Verlaufe einander parallel sein. Das Uv -Diagramm zeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die U -Isothermen erst bei sehr großem v diese Bedingung erfüllen. Und damit ist dann auch die Gleichung (7), welche bei gegebener Temperatur c_v als unabhängig von v verlangt, nicht erfüllt; c_v hat durchaus nicht den gleichen Wert im flüssigen Zustand, wie im Zustand gesättigten oder weit verdünnten Dampfes.

Endlich wissen wir, daß es auch gar nicht gelingt, die Gleichung (8) mit Hilfe der van der Waals'schen Annahme zu erfüllen.

Es erscheint hiernach unerläßlich, wenn man die Form der Zustandsgleichung (4) von van der Waals beibehält, in ihr, wie es schon Clausius tat, den Kohäsionsdruck als Temperaturfunktion aufzufassen. Dann treten sofort an Stelle der Gleichungen (5) bis (9) die folgenden:

$$(5a) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v = \frac{R}{v - b} - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_v,$$

$$(6a) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p = \pi - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_v,$$

$$(7a) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} = \frac{\partial c_v}{\partial v} = - \vartheta \cdot \frac{\partial^2 \pi}{\partial \vartheta^2},$$

$$(8a) \quad \varrho = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{\vartheta} dv = \int_{v_1}^{v_2} \pi \cdot dv - \vartheta \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_v dv,$$

$$(9a) \quad c_p - c_v = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \cdot \left(\frac{dv}{d\vartheta} \right)_p = \left(p + \pi - \vartheta \cdot \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right) \cdot \left(\frac{dv}{d\vartheta} \right)_p.$$

Da der Spannungskoeffizient kohärenter Substanzen stets größer als der der inkohärenten $R/v - b$ ist, muß nach (5a) $(\partial \pi / \partial \vartheta)_v$ negativ sein, oder der Kohäsionsdruck im allgemeinen mit steigender Temperatur abnehmen. Die einzige Ausnahme bildet flüssiges Wasser unter $4^\circ \text{C.}^1)$; hier wächst der Kohäsionsdruck mit der Temperatur, $(\partial \pi / \partial \vartheta)_v$ muß positiv und größer als $R/v - b$ sein. Von dieser Ausnahme abgesehen, ist $(\partial \pi / \partial \vartheta)_v$ negativ, also auch $(\partial U / \partial v)_{\vartheta}$ stets positiv, die Gesamtenergie wächst mit dem Volumen, wie es die U -Isothermen des Diagramms zeigen. Da aber der Spannungskoeffizient im Dampfzustand mit steigender Temperatur abnimmt und sich dem der inkohärenten Gase nähert, muß $\partial^2 \pi / \partial \vartheta^2$ positiv sein und damit ist auch durch Gleichung (7a) das Ergebnis der Berechnung erfüllt, daß c_v mit dem Volumen abnimmt. Eine Annahme in der Clausiusschen Form für den Kohäsionsdruck — umgekehrt proportional ϑ — würde sich den Beobachtungen besser anpassen lassen.

Es scheint aber wenig Erfolg zu versprechen, irgend einen Ausdruck für den Kohäsionsdruck, der die gekennzeichnete Abhängigkeit von der Temperatur besitzt, zu bilden und seine Konsequenzen für die Energieisothermen zu verfolgen; denn wenn man die klare mechanische Vorstellung, welche van der Waals seiner Hypothese über den Kohäsionsdruck gab, verläßt, kann man kaum erwarten, durch komplizierte der kinetischen Gastheorie entlehnte Vorstellungen zur richtigen Fassung dessen, was wir unter dem Kohäsionsdruck zu verstehen haben, geführt zu werden. Vielmehr erscheint es rationeller, durch energetische Betrachtungen unterstützt, nach der Gleichung der Energieisotherme zu suchen; denn die Energiefunktion ist

1) Vgl. hierzu W. Voigt, Thermodynamik 1. p. 224—225. 1903.

vielleicht die einfachere, der Kohäsionsdruck die kompliziertere. Aus diesen Überlegungen habe ich die hier gegebene Berechnung der Energieisothermen des Wassers nach den Beobachtungen ausgeführt; wenn ich noch nicht an den Versuch gehe, eine Gleichung für die U -Isothermen zu bilden, so geschieht dies erstens, weil für eine solche der Verlauf der U -Isothermen in der Nähe der kritischen Temperatur von wesentlicher Bedeutung sein wird, und diese kennen wir für Wasser nicht, für CO_2 würde die Berechnung möglich sein. Zweitens aber hat sich noch die Folgerung ergeben, daß c_v auch bei konstantem Volumen mit der Überhitzung abnimmt. Die naheliegende Annahme, daß die innermolekulare Energie ein mit steigender Temperatur sich ändernder Betrag der Energie der Schwerpunktsbewegung der Molekeln sei, könnte aber nicht ohne Rückwirkung auf die Gleichung der Energieisothermen bleiben.

Ich glaube deshalb noch von einer mathematischen Darstellung der U -Isothermen absehen zu sollen, begnüge mich vielmehr mit der tabellarischen bez. graphischen und der Hervorhebung der wichtigsten aus ihr sich ergebenden Folgerungen.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, März 1905.

(Eingegangen 3. März 1905.)