**6. Über Energie und spezifische Wärme in der
Nähe der kritischen Temperatur;
von Max Reinganum.**

Es ist vielleicht von Interesse, die Resultate, welche sich für die Änderung der spezifischen Wärme mit dem Volumen nach den kalorimetrischen Versuchen von Hrn. Dieterici ergeben ¹⁾, mit denjenigen zu vergleichen, die sich thermodynamisch aus den vorliegenden Isothermenbestimmungen ableiten lassen.

Indem ich diesen Vergleich durchführe, benutze ich eine früher angewandte Darstellung der inneren Energie²⁾, durch welche die Änderung des Energieinhalts einer Flüssigkeit oder eines Gases mit Volumen und Temperatur übersichtlich dargestellt werden kann. Ich erlaube mir, auf diese Weise einen Auszug aus meiner Dissertation zu geben.

Wir definieren eine Größe a von der Bedeutung

$$(1) \quad a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) v^2,$$

wo T die absolute Temperatur, p den Druck und v das Volumen bezeichnet und a selbst noch Funktion zweier Variabeln, etwa des Volumens und der Temperatur sein kann.

Die Bezeichnung ist mit Rücksicht auf die von van der Waalssche Theorie gewählt. Legen wir nämlich für eine Flüssigkeit die Gleichung von van der Waals zugrunde

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

mit konstanten Koeffizienten a , b und R , so müßte, wenn man den in (1) rechts stehenden Ausdruck bildet, dieser gleich der Konstanten a der Gleichung von van der Waals sein.

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

2) M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung, Dissert. Göttingen 1899, p. 29—47.

Wenn wir daher (1) empirisch für möglichst viele Punkte der experimentell bekannten Isothermennetze bilden, erhalten wir in der Veränderlichkeit von a ein Maß für die Abweichungen von der van der Waalsschen Formel, und zwar in bezug auf die kalorischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen.

Die Konstante a hängt in folgender Weise mit der Energie zusammen. Bezeichnet U den Energieinhalt, und gehen wir von der Formel der Thermodynamik aus:

$$(3) \quad \frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

so ist wegen (1)

$$(4) \quad a = - \frac{\partial U}{\partial \left(\frac{1}{v} \right)}.$$

Der Differentialquotient des Energieinhalts nach der Dichte sollte also nach der van der Waalsschen Theorie konstant sein, er ergibt sich aber, wie gezeigt werden soll, in der Nähe der kritischen Temperatur als merklich abhängig von v und T .

Differenziert man (3) nach der Temperatur, so folgt mit Rücksicht darauf, daß

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial c_v}{\partial v}$$

ist, wenn c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bezeichnet, erstens die Formel der Thermodynamik

$$(5) \quad \frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

und zweitens wegen (1) und (4)

$$(6) \quad \frac{\partial a}{\partial T} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2 = - \frac{\partial c_v}{\partial \left(\frac{1}{v} \right)}.$$

Die Einführung der Größe a , die über verhältnismäßig große Gebiete konstant ist, kommt also rein praktisch genommen darauf hinaus, daß man Differentialquotienten von U und c_v nach der Dichte statt solcher nach dem Volumen einführt.

Integration von (4) ergibt den Energieinhalt für das Volumen v und die Temperatur T zu:

$$(7) \quad U = \int_{\frac{1}{v}}^0 a \cdot d\left(\frac{1}{v}\right) + \int_0^T c_{\infty} \cdot dT + C, \quad 1)$$

wo c_{∞} die spezifische Wärme bei konstantem Volumen in sehr großer Verdünnung und C eine Konstante bedeutet.

Ist a als Funktion des Volumens und der Temperatur bekannt und ferner die spezifische Wärme bei großer Verdünnung gemessen, so kann durch Differentiation von (7) nach der Temperatur auf die spezifische Wärme c_v für irgend einen Punkt der Isothermen geschlossen werden.

Im folgenden teile ich einen Teil der Resultate meiner früheren Berechnungen über die Veränderung von a mit dem Volumen mit, soweit sich diese Rechnungen auf die Nähe der kritischen Temperatur beziehen, und ergänze dieselben in bezug auf die Abhängigkeit von a von der Temperatur. Schließlich sei eine Beziehung zwischen a und $\partial a / \partial T$ mitgeteilt.

I. Die Abhängigkeit von a vom Volumen.

Den Berechnungen liegt das Material von Ramsay und Young, Amagat und Young zugrunde. Die Maßeinheiten der betreffenden Arbeiten sind beibehalten.

1. Äthyläther.²⁾

v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3}$	v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3}$
300	5320	5,0	3047
250	6563	4,0	2656
200	6420	3,7	2534
150	6075	3,3	2414
100	5720	3,0	2366
50	5193	2,5	2487
30	4871	2,2	2590
20	4554	2,0	2691
10	3908		

1) Über diese Gleichung siehe G. Bakker (Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 519. 1895) und W. Nernst (Theoretische Chemie, 4. Aufl., p. 241 bis 242. Stuttgart 1900).

2) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 1887. p. 56.

Das Volumen ist in Kubikzentimeter pro Gramm, der Druck in Millimeter Quecksilber gemessen. Da die Autoren den Druck als lineare Funktion der Temperatur darstellen, so wird a übrigens unabhängig von der Temperatur, so daß über $\partial a / \partial T$ aus den Tabellen der Verfasser nichts ausgesagt werden kann. a ist wie durchgängig für große Volumina ziemlich konstant. Die Schwankungen fallen hier in die Grenze der Versuchsfehler. Das Mittel von a für die fünf größten Volumina ist $6021 \cdot 10^3$. *Mit kleiner werdendem Volumen nimmt a bis zu einem Minimumwert in der Nähe des Volumens $3,0$ ccm ab, um bei noch kleineren Volumina wieder zu steigen.*

2. Kohlensäure nach Amagat.¹⁾

v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$
0,02385	0,01342
0,01636	0,01263
0,01300	0,01240
0,01000	0,01185
0,00768	0,01081
0,00578	0,00956
0,00428	0,00814
0,00316	0,00776
0,00250	0,00789
0,00200	0,00911
0,00187	0,00925

3. Äthylen nach Amagat.

v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$
0,16666	0,01325
0,011250	0,01301
0,008333	0,01066
0,006428	0,01018
0,005000	0,00919
0,004166	0,00888
0,003500	0,00939
0,003000	0,01057
0,002857	0,00995

Bei Kohlensäure und Isopentan ist das Volumen in Bruchteilen des Volumens bei 0° und Atmosphärendruck, der Druck in Atmosphären gemessen. Die Temperatur ist etwa 10° über der kritischen. Den Grenzwert von a erhält man graphisch, indem man a gegen $1/v$ aufträgt. Für kleine $1/v$ ist a eine nahezu gerade, gegen die Abszissenachse geneigte Linie. Die Grenzwerte ergeben sich auf diese Weise als Durchschnitt der Linie durch die Ordinatenachse zu 0,01440 für Kohlensäure und 0,01543 für Äthylen. *Auch bei diesen Substanzen zeigt sich ein Minimum, welches nahe bei den Volumina 0,00316 und 0,004166 liegt.*

1) Die klassische Untersuchung von Amagat ist zusammengestellt Ann. de phys. et chim. (6) 29. p. 68—136 und p. 505—574. 1893.

4. Isopentan.¹⁾

v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3}$	v	$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3}$
∞	5100	5	3170
100	5000	4	2752
50	4900	3,6	2618
20	4600	3,2	2646
16	4467	3,0	2582
12	4257	2,8	2711
10	4128	2,7	2800
9	4077	2,6	2893
8	3950	2,5	3042
7	3772	2,4	3160
6	3583		

Die Einheiten sind dieselben wie bei Äthyläther. Die Temperatur ist 5 bis 10° über der kritischen. Die a -Werte sind bei den größeren Volumina graphisch ausgeglichen. *Es findet sich ebenfalls ein Minimum von a vor, daß ungefähr beim Volumen 3,2 ccm liegt.*

Bildet man das Verhältniß des Minimalwertes von a zu den Grenzwerten bei großen Volumina für die vier Stoffe, *so ergibt sich im Mittel nahe 0,50. a nimmt also mit wachsender Dichte bis auf die Hälfte seines Wertes bei großer Verdünnung ab, um dann wieder zu steigen.*²⁾

Alle vier Substanzen gehorchen untereinander (namentlich gut Kohlensäure und Isopentan) dem Gesetz der korrespondierenden Zustände. Es ist daher zu erwarten, daß das Volumen, für das a ein Minimum hat, zum kritischen Volumen in konstantem Verhältniß steht. Dies ist in der Tat angenähert der Fall. Die kritischen Volumina der vier Substanzen sind in der oben benutzten Reihenfolge 3,801; 0,00426; ca. 0,00569 und 4,266. Nimmt man als Volumina, für die a seinen kleinsten Wert hat, 3,0; 0,00316; 0,004166 und 3,2, *so ist der Mittelwert derselben nahe das 0,75 fache des kritischen Volumens.*³⁾

1) S. Young, Proc. of the Phys. Soc. of London p. 602. 1894—95; übersetzt: Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 193—241. 1899. Letztere Arbeit ist im folgenden zitiert.

2) Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß a für sehr kleine Volumina wieder bis zu dem Wert bei großen Volumina ansteigt. Es wird vielmehr entweder einem kleineren Grenzwert zustreben, oder ein Maximum erreichen und dann wieder sinken. Einen Anhaltspunkt geben die Messungen von Amagat an Äthyläther, sowie an Gasen bei hohen Drucken.

3) Vgl. auch Dissertation p. 44.

Daß ein ähnlich wie durch (1) definiertes a starke Funktion des Volumens ist, wurde schon mehrfach bemerkt.¹⁾ Dabei wurde jedoch stets der Druck als lineare Funktion der Temperatur angenommen und daher a unabhängig von der Temperatur gesetzt.

II. Abhängigkeit von a von der Temperatur und thermodynamische Berechnung der spezifischen Wärme c_v .

Die Veränderung von a mit der Temperatur ist nach (6) durch den zweiten Differentialquotienten des Druckes nach der Temperatur gegeben.

Aus allen zuverlässigeren Beobachtungen an normalen Stoffen geht hervor, daß für große Volumina $\partial p / \partial T$ mit wachsender Temperatur abnimmt.²⁾ Diese Verhältnisse ändern sich jedoch in der Nähe des kritischen Volumens.

Einen Überblick über die Veränderung von $\partial p / \partial T$ mit der Temperatur ergeben die Zusammenstellungen von Amagat über $\partial p / \partial T$ für Kohlensäure und Äthylen p. 131 der zitierten Arbeit.

Es zeigt sich zunächst, daß bei großen Volumina $\partial p / \partial T$ mit steigender Temperatur abnimmt, also $\partial^2 p / \partial T^2$ negativ ist. Das kleinste Volumen, bis zu dem dies deutlich der Fall ist, liegt in der Nähe des kritischen und beträgt 0,00578 bei Kohlensäure und 0,008333 bei Äthylen. In der Nähe dieses Volumens ist $\partial^2 p / \partial T^2$ Null, unterhalb desselben positiv; doch erreicht der Wert nur ein Maximum. Denn bei den kleinsten Volumina 0,00200 und 0,00187 bei Kohlensäure, 0,00300 und 0,00286 bei Äthylen sind Änderungen von $\partial p / \partial T$ mit der Temperatur in bestimmtem Sinn nicht zu konstatieren.

Bei Temperaturen viel höher als die kritische (100 bis

1) Vgl. z. B. Rose-Innes, Phil. Mag. 44. p. 76. 1897.

2) Hierauf dürfte auch einer der Vorzüge der Clausiusschen Gleichung

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

als Interpolationsgleichung bestehen, daß sie für $\partial^2 p / \partial T^2$ einen negativen Wert ergibt, während diese Größe nach der Gleichung von van der Waals Null ist. Auch ergibt die Clausiussche Gleichung für

$$\alpha = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) v^2$$

mit größer werdender Dichte abnehmende Werte. Sie kann jedoch keinesfalls mehr in der Nähe des kritischen Volumens Gültigkeit haben, da α in Wirklichkeit nur bis zu einem Minimum abnimmt und sich das Vorzeichen von $\partial^2 p / \partial T^2$ umkehrt. Beides ergibt sich nicht aus der Clausiusschen Gleichung.

240° C.) scheint dagegen $\partial^2 p / \partial T^2$ bis zu kleineren Volumina negativ zu sein. Doch ist es schwer zu entscheiden, wie weit hier Beobachtungsfehler in Frage kommen.

Im ganzen könnten nämlich unsere Schlüsse sehr unsicher sein, da $\partial^2 p / \partial T^2$ nur auf Grund äußerst genauer Versuche festgestellt werden kann, und da diese Größe nach den Beobachtungen von Amagat im einzelnen tatsächlich sehr großen Schwankungen unterliegt.

Daß aber die Tabellen von Amagat im ganzen das richtige Bild geben, geht daraus hervor, daß sich derselbe Gang von $\partial^2 p / \partial T^2$ aus den Resultaten von Young über Isopentan ergibt, und zwar hier mit großer Regelmäßigkeit und Sicherheit. Auf diesen Gang hat auch Hr. Young selbst aufmerksam gemacht. Einen Überblick gibt die Tabelle der $\partial p / \partial T$ -Werte p. 229—231 der zitierten Arbeit.

Die Resultate von Young lassen sich nun zur Prüfung der thermodynamischen Beziehung (5) verwenden, da die kalorimetrischen Bestimmungen von Hrn. Dieterici über c_p vorliegen. Allerdings wird man bei der Unsicherheit der Isothermenmethode einerseits und der kalorimetrischen Bestimmungen in der Nähe des kritischen Punktes andererseits keine ganz quantitative Übereinstimmung erwarten können.

Um den Vergleich mit den Daten von Hrn. Dieterici durchzuführen, wurde auf die Zusammenstellung der p -Werte bei Young p. 226—227 zurückgegangen und $\partial^2 p / \partial T^2$ durch Differenzenbildung mit Benutzung von möglichst gleichmäßigen Temperaturintervallen bestimmt.

Die Berechnung wurde nur vom Volumen 2,4 bis 10 cm durchgeführt, da für größere Volumina die Bestimmung von $\partial^2 p / \partial T^2$ sehr unsicher wird.¹⁾ Auch läßt sich für größere Volumina der Vergleich mit den kalorimetrischen Daten nicht mehr durchführen, da sich die Bestimmungen von Hrn. Dieterici auf die Sättigungskurve beziehen und die Temperaturdifferenzen gegenüber unseren Werten, die sich auf eine 0 bis 10° über der kritischen gelegene Isotherme beziehen, zu groß würden.

1) Für große Volumina läßt sich $\partial^2 p / \partial T^2$ aus der im folgenden aufgestellten Beziehung (8) schätzen, ferner auch aus dem Temperaturverlauf der mit A bezeichneten Größe meiner Arbeit: Beitrag zur Prüfung einer Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase (Ann. d. Phys. 6. p. 549. 1901).

In der folgenden Tabelle sind die Volumina, die angewandten Temperaturdifferenzen und die hieraus interpolierten Werte von $\partial^2 p / \partial T^2$ zusammengestellt. Größere Unsicherheit haben die Werte bei 3,2 und 3,0 ccm. Bei anders gewählten Temperaturdifferenzen fallen dieselben erheblich verschieden aus.

v	Temperatur in ° C.	$\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$	v	Temperatur in ° C.	$\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$
10	220—200—180	-0,365	4,6	210—200—190	+0,20
9,5	" " "	-0,375	4,3	" " "	+0,80
9,0	" " "	-0,400	4,0	" " "	0,90
8,5	" " "	-0,400	3,8	" " "	1,40
8,0	" " "	-0,475	3,6	" " "	1,90
7,5	210—200—190	-0,80	3,4	220—210, 200—190	1,45
7,0	" " "	-0,40	3,2	" " "	1,90
6,5	" " "	-0,70	3,0	185—195—205	2,90
6,0	" " "	-0,80	2,9	185—190—195	5,20
5,5	" " "	-0,10	2,8	180—190—200	4,70
5,0	" " "	-0,10	2,7	" " "	4,10
			2,6	" " "	3,00
			2,5	170—185—200	2,76
			2,4	170—180—190	2,60

Die Werte von $\partial^2 p / \partial T^2$, die eine genügend kontinuierliche Reihe bilden, sind in der folgenden Figur zu einer Kurve vereinigt, in der v die Abszissenachse bildet.

Zur Integration der Gleichung (5) wurde für $v = 2,4$ bis 5 ccm die Temperatur konstant zu 463° , von 5 bis 10 ccm zu 473° abs. angenommen. (Die kritische Temperatur beträgt $460,8^{\circ}$ abs.) Die Integration wurde graphisch vorgenommen. Die Kurve der Figur wurde durch Parallelen zur Ordinate bei 2,4; 2,6; 3,0; 3,5; 4,26; 5,0; 6,5; 8,0; 10,0 ccm in Stücke zerlegt und der Inhalt der Teilflächen mittels Polarplanimeters bestimmt. Sämtliche Messungen mit dem Polarplanimeter wurden mehrfach ausgeführt.

Da man

$$c_{v_2} - c_{v_1} = T \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} dv$$

in Millimeter Quecksilber $\times$ Kubikzentimeter erhält, so ist mit $3,191 \cdot 10^{-5}$ zu multiplizieren, um die Differenz der spezifischen Wärmen für die einzelnen Punkte in Grammkalorien zu erhalten.¹⁾

Die folgende Zusammenstellung enthält das berechnete c_v erstens, wenn der Wert dieser Größe für $v = 2,4$ ccm gleich Null gesetzt wird, zweitens wenn derselbe für dieses Volumen in Übereinstimmung mit Hrn. Dieterici gewählt wird. In der letzten Kolumne sind die (interpolierten) experimentellen Daten von Hrn. Dieterici enthalten. Die nach Gleichung (6) aus den Isothermen erhaltenen Werte von $\partial a / \partial T$ sind in der Tabelle p. 1018 unter beobachtet enthalten.

v	$c_v - c_{v=2,4}$	c_v ber.	c_v beob.
2,4	0	0,598	0,598
3,0	0,034	0,632	0,662
3,5	0,049	0,647	0,691
4,26	0,059	0,657	0,710
5,0	0,064	0,662	0,701
6,5	0,056	0,654	0,676
8,0	0,043	0,641	0,659
10,0	0,032	0,630	0,634

1) Hierbei ist die Literatmosphäre zu 24,25 g-Kal. gesetzt. Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., p. 13. Stuttgart 1903.

Es ergibt sich also zwischen $v = 2,4$ und 10 ccm sowohl nach der Isothermen- wie nach der kalorimetrischen Methode ein Maximum für c_v .

Die Größe des Maximums ist beträchtlich verschieden. Es kann dies sowohl in Fehlern der Isothermenbestimmungen wie in der kalorimetrischen Methode begründet sein, da letztere die spezifische Wärme in der Nähe des kritischen Punktes keinesfalls genauer als auf 6—7 Proz. zu bestimmen gestattet.

Bemerkenswert ist, daß für $v = 10$ ccm Berechnung und Beobachtung wieder sehr gut miteinander übereinstimmen, was für die Isothermenmethode spricht, da bei ihr die Unsicherheiten in der Nähe des kritischen Volumens fortfallen.

Übrigens kann eine Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung auch daher rühren, daß sich die spezifischen Wärmen nach Hrn. Dieterici auf die Temperaturen der Sättigungskurve, die hier erhaltenen auf konstante Temperatur etwas über der kritischen beziehen. Doch sind die Temperaturdifferenzen für die benutzten Volumina nicht zu groß.

Die Übereinstimmung in der Größenordnung kann jedenfalls als schöne Bestätigung für die Zuverlässigkeit der Youngschen Messungen angesehen werden.

III. Empirische Beziehung zwischen a und $\partial a / \partial T$.

Wie aus der zweiten und dritten Kolumne der folgenden Tabelle hervorgeht, ist $\partial a / \partial T$ beob. am stärksten negativ für die größten Werte von a , am stärksten positiv nahe beim Minimum von a . *Man kann hieraus schließen, daß bei höherer Temperatur als der kritischen a in dem betrachteten Gebiet immer unabhängiger vom Volumen wird, d. h. die Annahme von van der Waals immer besser erfüllt wird.¹⁾*

Es zeigt sich, daß angenähert die Beziehung erfüllt ist:

$$(8) \quad a + k \frac{\partial a}{\partial T} = \text{Konst.},$$

worin k 48,7 und Konst. $3286 \cdot 10^3$ beträgt.

1) Bei den Gasen zeigt sich a in der Tat bis zu kleinen Volumina viel besser konstant.

v	$a \cdot 10^3$ beob.	$\frac{\partial a}{\partial T}$ beob.	$a \cdot 10^3$ ber.	$\frac{\partial a}{\partial T}$ ber.
2,4	3160	4500	3193	1910
2,5	3042	8400	3046	4930
2,6	2893	9390	2921	7490
2,8	2711	17050	2729	11700
3,0	2582	16900	2611	13880
3,2	2646	10170	2569	14730
3,6	2518	9185	2647	13120
4,0	2752	6810	2805	9880
5	3170	120	3223	1294
6	3533	— 7660	3534	— 5090
7	3772	— 13920	3765	— 10060
8	3950	— 14400	3942	— 13470
9	4077	— 15310	4081	— 16320
10	4128	— 17300	4192	— 18600

Bedeutend genauer würde diese Beziehung gelten, wenn das Maximum von $\partial a / \partial T$ genau auf das Minimum von a als Funktion des Volumens fallen würde. Dies ist jedenfalls möglich, da durch Unsicherheiten des Experimentes oder der Berechnung die beiden betrachteten Punkte etwas gegeneinander verschoben sein können. Wir entfernen uns daher von den Beobachtungen jedenfalls wenig, wenn wir annehmen, daß die Gleichung (8) in dem betrachteten Gebiete genau erfüllt ist. Legen wir dieselbe zugrunde, so erhalten wir, wenn die beiden Konstanten unabhängig von der Temperatur gesetzt werden, als allgemeinstes Integral der Gleichung (8):

$$(9) \quad a = f(v) e^{-\frac{T}{k}} + \text{Konst.},$$

wo $f(v)$ als Volumfunktion so zu bestimmen ist, daß den Beobachtungen genügt wird. Unter der Annahme, daß die a -Werte, gegen $1/v$ aufgetragen, auf einer Hyperbel liegen, deren Scheitelpunkt der Minimumwert von a bildet, bestimmte ich $f(v)$ zu:

$$(10) \quad f(v) = 5,544 \cdot 10^{10} \sqrt{1 - \frac{6,164}{v}} + \frac{9,943}{v^2} - 2,356 \cdot 10^{10},$$

wo das positive Zeichen der Wurzel zu nehmen ist.

Aus (9) und (10) ergeben sich die in der Tabelle unter berechnet stehenden Werte von a und $\partial a / \partial T$. In diesen Zahlen ist also die Gültigkeit der Beziehung (8) enthalten. Es ist wohl von Interesse, daß man die noch fast gar nicht untersuchten Größen a und $\partial a / \partial T$ wenigstens angenähert durch eine Formel verknüpfen kann.

Für U ergibt sich durch Integration der Ausdruck:

$$(11) \left\{ \begin{aligned} U = & - \frac{3,286 \cdot 10^6}{v} \\ & + \frac{2,356 \cdot 10^{10}}{v} e^{-\frac{T}{k}} \left[1 - 2,353 \left(\frac{1 - 0,3100 v}{2 v} \sqrt{1 - \frac{6,164}{v} + \frac{9,943}{v^2}} \right. \right. \\ & \left. \left. + 0,007080 \ln \left(\frac{3,153}{v} - 0,9775 + \sqrt{1 - \frac{6,164}{v} + \frac{9,943}{v^2}} \right) \right] \right. \\ & \left. + \int_0^T c_\infty dT + C. \right\} \end{aligned}$$

Es lassen sich jedoch auch einfachere Ausdrücke für $f(v)$ finden, die ungefähr dasselbe leisten.¹⁾

Differenziert man (7) bez. (11) nach der Temperatur, so muß man die spezifische Wärme c_v für ein beliebiges Volumen erhalten, falls c_∞ bekannt ist. Über die spezifischen Wärmen verdünnter Dämpfe namentlich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wären Beobachtungen sehr zu wünschen.

Die Kenntnis von U machte ich zum Ausgangspunkt beim Versuch, eine Zustandsgleichung zu begründen. Ich möchte jedoch hierauf nicht eingehen, sondern ich wollte nur diejenigen kalorimetrischen Eigenschaften zusammenstellen, die sich einerseits aus dem vorliegenden Isothermenmaterial, andererseits aus den Versuchen von Hrn. Dieterici ergeben, ohne gas-theoretische Schlüsse in dieser Arbeit ziehen zu wollen.

1) So kann man setzen:

$$f(v) = 2,996 \cdot 10^{10} \left(1 - \frac{5,1}{v} + \frac{210}{v^6} \right)$$

und hieraus

$$U = - \frac{3,286 \cdot 10^6}{v} - \frac{2,996 \cdot 10^{10}}{v} \left[1 - \frac{2,55}{v} + \frac{30}{v^6} \right] e^{-\frac{T}{48,7}} + \int_0^T c_\infty dt + C$$

ein Ausdruck, der jedoch für kleinere Volumina als die hier betrachteten bald zu große Werte annehmen würde. Vgl. ferner eine Darstellung von U durch einen anderen Exponentialausdruck Diss. p. 99 u. 107, wo für jeden Körper nur drei unabhängige Konstanten eingeführt sind.

(Eingegangen 22. Oktober 1905.)