11. *Über den Dampfdruck des Wassers bei hohen Temperaturen; von C. Dieterici.*

Es ist bekannt, daß der einzige Weg, einen theoretisch begründeten Ausdruck für die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes von der Temperatur aufzustellen, durch die Gleichung der mechanischen Wärmetheorie für die Verdampfungswärme r

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

gegeben ist, daß es aber nicht möglich ist, weder r noch $(v_2 - v_1)$ als Funktion der Temperatur allein darzustellen und daher es auch nicht gelingt, p_s als Funktion von ϑ allein zu entwickeln. Der tiefere Grund für diesen Mangel liegt darin, daß das Problem der Zustandsgleichung noch der Lösung harrt.

Andererseits ist es ein gemeinsames Merkmal aller empirischen Formeln für den Dampfdruck — so aller Formeln von Regnault, Dupré, Rankine, von van der Waals und anderer —, daß sie nicht den Druck selbst, sondern den Logarithmus des Druckes als Temperaturfunktion darstellen und damit auch eine Aussage über

$$\frac{d}{d \vartheta} \ln p_s = \frac{1}{p_s} \frac{d p_s}{d \vartheta}$$

machen.

Man kann sich die Frage vorlegen, ob ein innerer Grund dafür angegeben werden kann, daß es gelingt, eine empirische Abhängigkeit der logarithmischen Zunahme des Dampfdruckes von der Temperatur zu finden, und diese Frage läßt sich in gewissem Sinne begründen. Denn multipliziert man die vorstehende Gleichung mit ϑ und erweitert den Bruch durch Multiplikation mit $(v_2 - v_1)$ der Volumendifferenz zwischen gesättigtem Dampf und der Flüssigkeit, so erhält man

$$\frac{\vartheta \frac{d p_s}{d \vartheta} (v_2 - v_1)}{p_s (v_2 - v_1)} = \frac{r}{A},$$

das Verhältnis zwischen der totalen Verdampfungswärme r und der äußeren Arbeit A .

Den reziproken Wert dieses Quotienten kann man als den Nutzeffekt des isothermen Verdampfungsprozesses bezeichnen, indem man die von Maxwell für eine Maschine gegebene Definition des Nutzeffektes (efficiency) E als das Verhältnis der geleisteten Arbeit zum gesamten Wärmeverbrauch auf den Vorgang der isothermen Verdampfung anwendet; also

$$E_{\vartheta} = \frac{A}{r} = - \frac{p_{\kappa}}{\vartheta \cdot \frac{d p_{\kappa}}{d \vartheta}}$$

definiert.

Dieser Nutzeffekt isothermer Verdampfung scheint in besonders einfacher Beziehung zur Temperatur zu stehen. Das tritt in besonders auffallender Weise beim Wasser bei höheren Temperaturen — zwischen 150° C. und der kritischen 365° C. — hervor. Denn stellt man sich die vorliegenden Beobachtungen¹⁾ von Regnault bis 230° C., von Ramsay und Young bis 270° C., von Batelli und Cailletet und Colardeau bis zur kritischen Temperatur zusammen, so findet sich, daß man den Mittelwerten der Beobachtungen vollkommen durch

$$\frac{1}{E_{\vartheta}} = \frac{\vartheta}{p_{\kappa}} \cdot \frac{d p_{\kappa}}{d \vartheta} = \frac{4720^{\circ} \text{ C.}}{\vartheta}$$

genügt, worin 4720° C. eine empirische aus den Beobachtungen berechnete Konstante ist. Dies gilt aber nur zwischen 150° und 365° , bei niederen Temperaturen nicht mehr.

Nun hat S. Young aus seinen vielen Beobachtungen des kritischen Zustandes verschiedener Substanzen die Regel abgeleitet, das für alle „normalen“ Substanzen

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

ist, worin R die Gaskonstante bedeutet; und ich selbst²⁾ habe aus seinen Beobachtungen die zweite Regel abgeleitet, daß im kritischen Zustand der Spannungskoeffizient gerade doppelt so groß ist, als er nach den idealen Gasgesetzen sein müßte, also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{\kappa} = \frac{R}{\frac{1}{2} v_{\kappa}}.$$

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch 2. p. 768. 1896.

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

Faßt man beide aus den Beobachtungen abgeleiteten Regeln zusammen und beachtet, daß im kritischen Zustande

$$\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_\kappa = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_\kappa$$

ist, so kann man die beiden Regeln in die eine zusammenfassen:

$$\frac{1}{E_\kappa} = \frac{\vartheta_\kappa \left(\frac{\partial p_0}{\partial \vartheta}\right)_\kappa}{p_\kappa} = 7,4,$$

oder der Nutzeffekt einer — unendlich kleinen — isothermen Volumenänderung im kritischen Zustand ist für alle normalen Substanzen $\frac{1}{7,4}$.

Es sei hier bemerkt, daß schon van der Waals¹⁾ hervorhebt, daß wenn auch im kritischen Zustand die Verdampfungswärme r und die äußere Arbeit A jede für sich gleich Null werden, weil die Volumendifferenz Null wird, doch das Verhältnis beider, also in der hier angewendeten Bezeichnung der Nutzeffekt, einen ganz bestimmten Wert hat.

Die aus den Dampfdruckbeobachtungen für Wasser empirisch berechnete Konstante 4720° C. ist aber auf eine Einheit genau gleich 7,4. $\vartheta_\kappa = 7,4 \cdot 638$, so daß man also für Wasser die Sätze aussprechen kann:

Die Nutzeffekte isothermer Verdampfung bei verschiedenen Temperaturen verhalten sich wie die absoluten Temperaturen:

$$E_\vartheta : E_{\vartheta_\kappa} = \vartheta : \vartheta_\kappa.$$

Der Nutzeffekt im kritischen Zustand ist der normale

$$E_\kappa = \frac{1}{7,4}$$

und daraus folgt:

$$\frac{1}{E_\vartheta} = \frac{\vartheta}{p_s} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = \frac{7,4 \cdot \vartheta_\kappa}{\vartheta}$$

und somit

$$p_s = p_\kappa e^{7,4 \left(1 - \frac{\vartheta_\kappa}{\vartheta}\right)}.$$

Diese Formel für den Dampfdruck ist dieselbe, welche van der Waals²⁾ aus der Theorie der korrespondierenden

1) J. D. van der Waals, *Kontinuität*, 1. Aufl. p. 148. 1881.

2) J. D. van der Waals, *l. c.*

Zustände hergeleitet hat, und ebenfalls dieselbe, wie die auf zwei Glieder abgekürzte Dupré-Rankinesche Formel, welche ja auch unter Voraussetzung gewisser Vereinfachungen sich theoretisch begründen läßt.¹⁾ Man gelangt also auf verschiedenen Wegen zum gleichen Endergebnis.

Daß diese Gleichung so genau die Beobachtungen wiedergibt, daß die Berechnung innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, zeigt die folgende Tabelle, in der die äußersten Beobachtungen mit dem kenntlich gemachten Beobachter neben dem „berechneten“ Dampfdruck aufgeführt sind.

Bei der Berechnung ist $p_{\infty} = 200,5$ Atm., nach Cailletet und Colardeau gesetzt $\vartheta_{\infty} = 638^{\circ}$ C., und die obige Formel demgemäß in der zur Berechnung in mm Hg geeigneten Form

$$\log p_s = 8,3966 - \frac{2050}{\vartheta}$$

geschrieben.

<i>t</i>	<i>p</i> , berechnet	<i>p</i> , beobachtet	
	mm Hg		
150	3550	3532 R.	— 3578 B.
160	4596	4580 R.	— 4652 R. u. Y.
170	5875	5842 R.	— 5937 R. u. Y.
180	7485	7366 R.	— 7494 B.
190	9315	9204 R.	— 9403 R. u. Y.
200	11550	11360 R.	— 11625 R. u. Y.
210	14210	13895 R.	— 14275 R. u. Y.
220	17315	16823 R.	— 17979 B.
230	20945	20160 R.	— 20936 B.
240	25153	25019 R. u. Y.	— 25167 B.
250	29985	29951 B.	— 30020 C. u. C.
260	35520	35059 R. u. Y.	— 35761 B.
270	41810	41101 R. u. Y.	— 43368 B.
300	65900	65511 C. u. C.	— 67620 B.
350	127660	126923 B.	— 127150 C. u. C.
365	152380		

Da die Berechnung der Dampfdrucke fast durchgängig zwischen den Beobachtungen liegen, dürfen wir dem Satze,

1) Vgl. hierzu P. Juliusburger, Ann. d. Phys. 3. p. 618—695. 1900.

auf welchem die Berechnung beruht, daß Wasser eine „normale“ Substanz im Sinne von S. Young ist, vertrauen und daher auch aus

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

das kritische Volumen des Wassers berechnen. Mit den in der Dampfdruckformel angenommenen Konstanten $\vartheta_{\kappa} = 638$, $p_{\kappa} = 200,5 \text{ Atm.} = 152380 \text{ mm Hg}$ folgt dann

$$v_{\kappa} = 4,025 \text{ ccm pro Gramm Substanz.}$$

Batelli¹⁾ gibt als beobachteten Druck $p_{\kappa} = 194,61 \text{ Atm.}$ und als beobachtetes Volumen $v_{\kappa} = 4,812 \text{ ccm an.}$ Nadejdine²⁾ findet $v_{\kappa} = 2,33 \text{ ccm.}$

Die Berechnung spricht mehr für den Batellischen Wert. Daß die gleiche Formel, welche hier für Wasser als genau gültig nachgewiesen ist, auch für alle anderen normalen Substanzen zutrifft, verlangt die Theorie der korrespondierenden Zustände von van der Waals. Berechnungen an anderen Stoffen, wie CO_2 , SO_2 u. a. zeigen, eine annähernde Gültigkeit. Leider liegen für andere Stoffe nicht immer mehrere Beobachtungsreihen vor, so daß die Bestimmung der Konstanten nicht so zuverlässig ausgeführt werden kann, wie bei Wasser. Auch in der von van der Waals für Wasser gegebenen Formel waren die Konstanten nur angenähert bestimmt und konnten es auch nur sein, da erst das spätere Beobachtungsmaterial die Mittel zu ihrer genauen Bestimmung gegeben hat.

Bemerkenswert ist, daß das Wasser, welches bei niederen Temperaturen so auffallende Anomalien zeigt, bei hohen Temperaturen sich vollkommen „normal“ verhält.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, September 1904.

1) A. Battelli, Mem. dell. Ac. di Torino 2. p. 41. 1890; Phys. Rev. 2. p. 1—32. 1892.

2) Vgl. Landolt-Börnsteinsche Tabellen.

(Eingegangen 20. Oktober 1904.)