**IX. Die Theorie des Sättigungsgesetzes;
von Max Planck.**

Seitdem die experimentellen Untersuchungen der neueren Zeit es ermöglicht haben, die allgemeine Zustandsgleichung eines in homogenem Zustand befindlichen Gases mit brauchbarer Genauigkeit auch auf den flüssigen Zustand zu erstrecken, ist man auf diese Weise zu einer bestimmten Anschauung der Art des Ueberganges eines Stoffes in homogener Form aus dem dampfförmigen in den flüssigen Zustand gelangt.

Wird nämlich das System der Isothermen auch auf den flüssigen Zustand ausgedehnt, so zeigt sich, dass nur für die oberhalb der kritischen Temperatur gelegenen Temperaturen der Druck mit wachsendem Volumen stets abnimmt, während dagegen für alle tieferen Temperaturen jede Isotherme ein Minimum und ein Maximum des Druckes enthält, zwischen denen der Druck zugleich mit dem Volumen wächst. Eine solche Isotherme wird von gewissen, zur Abscissenaxe (auf der die Volumina gemessen werden) parallelen Geraden in drei reellen Punkten geschnitten, von denen die beiden äusseren dem flüssigen und dem dampfförmigen Zustand, der innere einem labilen Zwischenzustand angehört.

Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, um, wenn die allgemeine Zustandsgleichung bekannt ist, sämtliche Bestimmungsstücke des kritischen Zustandes (Temperatur, Druck, Volumen) zu berechnen, indem man diejenige Isotherme bestimmt, welche einen Wendepunkt enthält, für welche also Maximum und Minimum des Druckes zusammenfallen, während dieselben für tiefere Temperaturen verschieden, für höhere aber imaginär sind. Der Wendepunkt entspricht dann dem kritischen Zustand.

So hat zuerst van der Waals¹⁾, dann in der jüngsten

1) v. d. Waals, Over de continuïteit van den gas- en vloeistoofstand. Leiden 1873. Sijthoff.

Zeit F. Roth¹⁾ u. A. für eine Reihe von Dämpfen die Bestimmungsstücke des kritischen Zustandes aus der allgemeinen Zustandsgleichung abgeleitet.

Es lässt aber, wie sogleich gezeigt werden soll, die auf empirischem Wege gefundene Zustandsgleichung eine weit allgemeinere Verwerthung zu, als die eben genannte, indem nämlich aus ihr das ganze Sättigungsgesetz in seiner gesamten Ausdehnung, d. h. die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volumina des gesättigten Dampfes und der berührenden (gesättigten) Flüssigkeit mit theoretischer Genauigkeit sich allgemein ableiten lassen.

Es entspricht bekanntlich jeder Temperatur, also jeder Isotherme, ein bestimmter Werth des Druckes, welcher dem bei dieser Temperatur gesättigten Dampf (und der gesättigten Flüssigkeit) angehört. Dieser Druck wird dargestellt durch eine gewisse zur Abscissenaxe Parallele, welche die Isotherme in drei Punkten schneidet, und deren Lage durch die Gestalt der Isotherme vollständig bestimmt ist.

Das Gesetz dieser Lage hat van der Waals, wie er l. c. ausdrücklich bemerkt, vergeblich experimentell zu bestimmen gesucht, (auch die neuerdings von ihm beobachteten Gesetzmässigkeiten haben vorläufig nur eine approximative Geltung) und ebensowenig ist dies den früheren theoretischen Untersuchungen von J. Thomson und Maxwell geglückt. Erst Clausius²⁾ hat neuerdings diese Frage wieder theoretisch untersucht und ist dabei wesentlich zu dem nämlichen Resultate gelangt, wie ich in einer fast ganz gleichzeitig erschienenen Abhandlung.³⁾ Indess beschränkt sich Clausius auf eine mehrfache Darstellung in Worten.

In der Fassung, die mir die anschaulichste zu sein scheint, lautet das besagte Gesetz folgendermassen: In jeder Isotherme ist die (zur Abscissenaxe parallele) Gerade, welche den Druck des gesättigten Dampfes darstellt, so gelegen,

1) F. Roth, Wied. Ann. 11. p. 1 ff. 1880.

2) R. Clausius, Wied. Ann. 9. p. 356 ff. 1880.

3) M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper. München 1880. Th. Ackermann.

dass die beiden von ihr und der Isotherme abgegrenzten Flächenräume einander gleich sind.

Die Veranschaulichung dieses Satzes auf graphischem Wege ist überaus einfach. Man sieht ferner unmittelbar, dass hierdurch auch die Volumina des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit bestimmt sind.

Die Richtigkeit dieses Gesetzes steht ausser allem Zweifel, da es sich unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Satz von der Vermehrung der Entropie) herleitet. Es gilt übrigens nicht nur für das stabile Gleichgewicht bei der Berührung von Dampf und Flüssigkeit, sondern regelt überhaupt ganz im allgemeinen das stabile Gleichgewicht eines Körpers, der sich in zwei oder drei Aggregatzuständen nebeneinander befindet.

Es soll nun zunächst auch der mathematische Ausdruck des Gesetzes kurz angeführt werden. Wenn P den Druck einer homogenen Dampf- oder Flüssigkeitsmasse bezeichnet, so ist P eine bestimmte stetige und eindeutige Function der absoluten Temperatur T und des Volumens der Masseneinheit: v (specifisches Volumen), als welche P durch die allgemeine Zustandsgleichung dargestellt wird.

Dieses vorausgesetzt, ist das Gesetz der Sättigung in folgenden beiden Gleichungen enthalten, wobei v_1 und v_2 die specifischen Volumina des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit darstellen, während T als gemeinsame Temperatur gedacht wird:

$$(1) \quad P_1 = P_2.$$

$$(2) \quad \int_{v_2}^{v_1} P \, \delta v = P_1 (v_1 - v_2).$$

Hierbei sind P_1 und P_2 die den Werthepaaren (Tv_1) und (Tv_2) entsprechenden Functionswerthe von P . Das Integral in der zweiten Gleichung ist partiell nach v zu nehmen (bei constantem T). (Die Ableitung dieser Gleichungen findet sich in meiner Abhandlung p. 39 ff.).

Wenn also P allgemein als Function von T und v bekannt ist, lassen sich mittelst dieser beiden Gleichungen

die beiden Grössen v_1 und v_2 (also auch der Druck $P_1 = P_2$) als bestimmte Functionen von T allein berechnen, wodurch dann das Gesetz der Sättigung gegeben ist.

Die Bedingungen des kritischen Zustandes ergeben sich einfach dadurch, dass man v_1 mit v_2 zusammenfallen lässt, woraus die beiden Gleichungen:

$$(3) \quad \frac{\partial P}{\partial v} = 0, \quad \text{und:}$$

$$(4) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

zur Bestimmung von T , v und P im kritischen Zustande hervorgehen.

Hiervon soll nun eine Anwendung auf Kohlensäure gemacht werden, indem aus der hinlänglich zuverlässigen Zustandsgleichung derselben das gesammte Sättigungsgesetz abgeleitet wird. Hierbei scheint mir die von Clausius¹⁾ aufgestellte Zustandsgleichung den Vorzug vor der bekannten van der Waals'schen aus dem Grunde zu verdienen, weil sie sich den neueren Andrews'schen Beobachtungen weit besser anschliesst. Die Clausius'sche Zustandsgleichung für Kohlensäure lautet:

$$(5) \quad P = R \cdot \frac{T}{v - a} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}, \quad \text{wobei:}$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 0,003\,688, \\ c = 2,0935, \\ a = 0,000\,843, \\ \beta = 0,000\,977. \end{array} \right.$$

Hierbei ist P in Atmosphären ausgedrückt, und v ist für $P = 1$ und $T = 273$ gleich der Einheit angenommen.

Durch Substitution dieses Werthes von P in (1) erhält man:

$$P_1 = \frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + \beta)^2} = \frac{RT}{v_2 - a} - \frac{c}{T(v_2 + \beta)^2} = P_2,$$

oder symmetrischer, wenn wir zugleich den Druck des gesättigten Dampfes $P_1 = P_2$ ein für alle mal mit P bezeichnen:

1) l. c. p. 348.

$$(7) \quad \begin{cases} P = \frac{c \cdot [(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha) - (\alpha + \beta)^2]}{T(v_1 + \beta)^2(v_2 + \beta)^2} \\ \quad = \frac{RT \cdot [(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha) - (\alpha + \beta)^2]}{(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha) \cdot (v_1 + v_2 + 2\beta)} \end{cases}$$

Hieraus eine Relation zwischen T , v_1 und v_2 :

$$(8) \quad T^2 = \frac{c(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha)(v_1 + v_2 + 2\beta)}{R \cdot (v_1 + \beta)^2 \cdot (v_2 + \beta)^2}.$$

Ferner erhält man aus (2) mit Benutzung von (5):

$$RT \cdot \log \frac{v_1 - \alpha}{v_2 - \alpha} - \frac{c(v_1 - v_2)}{T(v_1 + \beta)(v_2 + \beta)} = P(v_1 - v_2),$$

und wenn man mittelst (7) und (8) P und T eliminiert:

$$(9) \quad \log \frac{v_1 - \alpha}{v_2 - \alpha} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot [2(v_1 v_2 - \alpha \beta) + (v_1 + v_2)(\beta - \alpha)]}{(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha) \cdot (v_1 + v_2 + 2\beta)}.$$

Dies sind im ganzen drei voneinander unabhängige Gleichungen zwischen den vier Variablen T , P , v_1 und v_2 , sodass diese dadurch als Functionen einer unabhängigen Variablen erscheinen und als solche berechnet werden können.

Die unabhängige Variable kann T oder jede andere der betrachteten Grössen sein, sie kann aber auch beliebig anders gewählt werden, je nachdem es die Zweckmässigkeit erfordert.

Nun sieht man unmittelbar, dass es für die Rechnung unbequem wäre, wenn man etwa T zur unabhängigen Variablen wählen würde, weil die Berechnung der Werthe von v_1 und v_2 aus den Gleichungen (8) und (9) auf die Lösung einer transcendenten Gleichung zurückführt. Es soll daher die unabhängige Variable anders, und zwar in der Weise gewählt werden, dass sämmtliche in Betracht kommende Grössen sich bequem durch sie ausdrücken lassen. Dies erreichen wir durch Einführung der beiden neuen Variablen r und φ , die in folgender Weise definiert sind:

$$(10) \quad v_1 - \alpha = r \cos^2 \frac{\varphi}{2}$$

$$(11) \quad v_2 - \alpha = r \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Durch v_1 und v_2 sind r und φ bestimmt, und zwar in reeller Weise, da, wie aus der Zustandsgleichung (5) hervorgeht, v niemals kleiner als α werden kann, indem sonst P den Werth ∞ passiren müsste.

Wenn wir nun den Winkel φ als unabhängige Variable ansehen, lassen sich sämmtliche in den Gleichungen vorkommende Variable als Functionen von φ bequem darstellen.

So hat man zunächst durch Einsetzung der Werthe von v_1 und v_2 aus (10) und (11) in (9) folgenden Ausdruck für r :

$$(12) \quad r = \frac{2(\alpha + \beta)}{\sin^2 \varphi} \cdot \frac{\cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \log \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}}{\log \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} - \cos \varphi}.$$

Hierdurch sind nun auch v_1 und v_2 mittelst (10) und (11) als Functionen von φ ausgedrückt, ebenso T durch (8) und endlich P durch (7).

Der gesammte Bereich des Sättigungsgesetzes wird durchlaufen, wenn man den Winkel φ von 0° bis 90° wachsen lässt, und v_1 auf den dampfförmigen, v_2 auf den flüssigen Zustand bezieht. Denn für $\varphi = 0$ wird $r = \infty$, $v_1 = \infty$, $v_2 = \alpha$, $T = 0$, $P = 0$. Dies sind die Bedingungen des gesättigten Zustandes für die absolute Temperatur 0. Lässt man nun φ wachsen, so wachsen T , P und v_2 , während r und v_1 beständig abnehmen; d. h. mit steigender Temperatur nimmt der Druck des gesättigten Dampfes zu, während die specifischen Volumina des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes sich gegenseitig nähern. Endlich für $\varphi = 90^\circ$ wird

$$\begin{aligned} r &= 4(\alpha + \beta) & v_1 &= v_2 = 3\alpha + 2\beta \\ T^3 &= \frac{8c}{27R(\alpha + \beta)} & P^3 &= \frac{cR}{216(\alpha + \beta)^3}. \end{aligned}$$

wodurch der kritische Zustand bestimmt ist. Diese Werthe ergeben sich übrigens auch unmittelbar aus (5), indem man die Wurzeln der Gleichungen (3) und (4) bestimmt.

Würde man φ noch weiter wachsen lassen, so würde nichts wesentlich Neues erhalten werden: v_1 und v_2 würden ineinander übergehen, die Temperatur und der Druck würden wieder abnehmen u. s. w. Es ist also in der That ein reelles

Werthensystem der betrachteten Grössen nur möglich für Temperaturen und Drucke, die unterhalb des kritischen Punktes gelegen sind.

Ich habe die Rechnung für einige Werthe der unabhängigen Variablen φ ausgeführt, indem ich die von Clausius für Kohlensäure angegebenen Werthe der Constanten R, c, α, β , wie sie hier unter (6) mitgetheilt sind, zu Grunde legte, und theile die Resultate in der nachfolgenden Tabelle mit.

Die specifischen Volumina v_1 und v_2 habe ich dabei in absolutes Maass, d. h. bezogen auf Centimeter und Gramm, umgerechnet, indem ich alle in der oben angegebenen Einheit erhaltenen specifischen Volumina noch mit 505,7, dem Volumen in Cubikcentimetern eines Grammes Kohlensäure bei 0° C. und 1 Atmosphäre Druck, multiplicirte.

Die letzte Columne endlich enthält die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Verdampfungswärmen (unter dem constanten Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes). Die Verdampfungswärme der Masseneinheit: λ berechnet sich bekanntlich aus der Gleichung:

$$\lambda = T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (v_1 - v_2)$$

wobei P , der Druck des gesättigten Dampfes, als Function der Temperatur allein zu denken ist. Bequemer für unseren Zweck ist jedoch folgende Fassung¹⁾ der Formel, die sich mit Hülfe von (2) ergibt:

$$(13) \quad \lambda = T \cdot \int_{v_2}^{v_1} \frac{\partial P}{\partial T} \partial v.$$

Hierbei bedeutet $\partial P, \partial T$ den partiellen Differentialquotienten von P nach T (bei constantem v), während die Integration partiell nach v (bei constantem T) auszuführen ist.

Da nun nach (5):

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{v - \alpha} + \frac{c}{T^2(v + \beta)^2},$$

so erhalten wir aus (13):

$$\lambda = RT \cdot \log \frac{v_1 - \alpha}{v_2 - \alpha} + \frac{c \cdot (v_1 - v_2)}{T(v_1 + \beta)(v_2 + \beta)}.$$

1) p. 48 meiner Abhandlung.

Um schliesslich noch die Werthe der Verdampfungswärme λ auf Kilogramme und Calorien zu reduciren, sind die aus der letzten Gleichung hervorgehenden Werthe von λ noch mit 12,32 multiplicirt worden, welche Zahl sich durch Reduction der Maasse auf Meter und Kilogramme, dann durch Division mit dem mechanischen Wärmeäquivalent ergibt.

Gesetz des Verhaltens gesättigter Kohlensäure, abgeleitet aus der allgemeinen Zustandsgleichung.

φ unabhängige Variable in Winkel- graden	t Temperatur in gewöhnl. Celsius- Graden	P Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären	v_1 Volumen eines Gramms ges. Dampfes in Cubikcentim.	v_2 Volumen eines Gramms ges. Flüssigkeit in Cubikcentim.	λ Ver- dampfungs- wärme ein. Kg. in Calorien
0°	— 273	0	∞	0,426	∞
5°	— 55,5	3,5	111	0,636	114
10°	— 33,6	10,3	39,5	0,718	96,6
15°	— 19,2	18,1	21,6	0,792	84,4
20°	— 8,8	25,9	14,6	0,866	74,7
25°	— 0,7	33,4	10,9	0,939	66,5
30°	+ 5,5	40,4	8,60	1,01	59,3
35°	10,9	46,7	7,10	1,09	52,8
40°	15,2	52,3	6,03	1,17	46,8
45°	18,8	57,3	5,23	1,25	41,2
50°	21,7	61,6	4,61	1,34	36,0
55°	24,0	65,4	4,12	1,43	31,0
60°	26,0	68,5	3,71	1,52	26,2
65°	27,6	71,2	3,38	1,62	21,6
70°	28,9	73,3	3,09	1,73	17,1
75°	29,8	74,9	2,84	1,85	12,8
80°	30,5	76,1	2,63	1,98	8,5
85°	30,9	76,8	2,44	2,11	4,2
90°	31,0	77,0	2,27	2,27	0

Die letzte Horizontalreihe enthält die Bestimmungstücke des kritischen Zustandes.

Ungenauigkeiten in den angeführten Werthensystemen sind selbstverständlich auf Rechnung der benutzten Zustandsgleichung (5) zu setzen und müssen schon deshalb erwartet werden, weil die letztere zunächst nur für den dampfförmigen Zustand berechnet ist. Indess findet immerhin eine bemerkenswerthe Annäherung an die experimentellen Resultate

statt, so weit dieselben reichen. So findet z. B. Andrews¹⁾ bei seinen neuesten Untersuchungen folgende Zahlen, die sich so gut, wie man nur erwarten kann, denen der obigen Tabelle anschliessen.

t Temperatur in gewöhnlichen Celsius-Graden	P Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären	t Temperatur in gewöhnlichen Celsius-Graden	P Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären
0	35.04	22.22	61.13
5.45	40.44	25.39	65.78
11.45	47.04	28.30	70.39
16.92	53.77		

X. *Die sogenannte selbsterregende Influenzmaschine; von P. Riess.*

Diese Maschine, wie sie vom Mechaniker Hrn. Voss in Berlin gefertigt wird, ist eine Holtz'sche Electrophormaschine mit vier Kämmen, an der die Cartonspitzen fehlen und durch einen Duplicator mit Metallberührung ersetzt sind. Da dieser Duplicator eine unvergleichlich kleinere Electricitätsmenge verlangt, als die Cartonspitzen, um in Wirksamkeit zu treten, daher Tage und Wochen lang ohne neue Erregung wirkt, so ist die Fabel entstanden, dass die Maschine sich selbst erregt. Dieser Irrthum ist nicht neu. Auch Nicholson hat 1788 seinen Duplicator für selbst-erregend gehalten. Die Maschine liefert in der Zeiteinheit eine viel geringere Electricitätsmenge als eine Electrophormaschine mit drei Kämmen von gleichen Dimensionen, und ist dem Polwechsel sehr ausgesetzt. Bei mässigen Ladungen einer Batterie indessen oder einer Funkenlänge zwischen den Electroden, die einen Zoll nicht übersteigt, ist der Polwechsel seltener zu fürchten. Der Polwechsel tritt sicher ein, wenn man Funken einige Zeit zwischen den Electroden übergehen lässt und diese dann bei fortgesetzter

1) T. Andrews, Proc. Roy. Soc. 24, p. 455. 1876.