**3. Über eine Zustandsgleichung für Luft, geprüft an Messungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, sowie der spezifischen Wärmen selbst;
von F. A. Schulze.**

Vor mehreren Jahren sind von P. P. Koch¹⁾ außerordentlich sorgfältige Messungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, $\kappa = c_p/c_v$ von Luft bei 0° und -79,3° C. als Funktion des Druckes bis zu 200 Atmosphären veröffentlicht worden. Es wurden dazu die Schallgeschwindigkeiten C nach der Kundtschen Methode sowie die Isothermen bei diesen beiden Temperaturen ermittelt, woraus sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen berechnet aus der Beziehung:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = - \frac{C^2}{v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta}.$$

$\partial p/\partial v$ wurde den gemessenen Isothermen selbst zahlenmäßig, ohne Benutzung einer der bekannten Zustandsgleichungen, entnommen. Es ergab sich für 0° ein verzögertes Ansteigen von κ vom Normalwert 1,4053 bis zum Werte 1,828 bei 200 Atm., dagegen für -79,3° ein Ansteigen bis zu einem Maximalwert von 2,469 bei etwa 150 Atm., worauf eine Abnahme des Wertes von κ bis zum Wert 2,333 bei 200 Atm. erfolgt.

P. P. Koch hat bereits am Schlusse seiner Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß sich aus der van der Waalsschen Gleichung, zusammen mit der allgemein gültigen Beziehung

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = - \theta \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}$$

für das Maximum von c_p die Bedingung ergibt: $v = 3b = v_k$, wo v_k das kritische Volumen ist, und da dieselben Grundgleichungen verlangen $c_v = \text{const.}$, so folgt für das Maximum von c_p/c_v gleichfalls $v = v_k$. Aus den kritischen Daten für

1) P. P. Koch, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. II. Kl. 23. II. Abt. 1907; Ann. d. Phys. 26. p. 551. 1908; 27. p. 331. 1908.

Luft, $T_k = 132,5^\circ$ abs. und $p_k = 39,3$ Atm. berechnet P. P. Koch $v_k = 3b = 0,00463$. Unter Zugrundelegung der von ihm gemessenen Isothermen von Luft berechnet P. P. Koch sodann, daß für -79° c_p/c_v seinen Maximalwert bei rund 120 Atm., für 0° bei Drucken höher als 200 Atm. erreichen müßte. P. P. Koch schließt seine Arbeit mit den Worten: „Die qualitativ gute Übereinstimmung dieser aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung gezogenen Schlußfolgerung mit den Resultaten der vorliegenden Experimentaluntersuchung ist immerhin bemerkenswert.“

Diese Bemerkung gab mir Veranlassung dazu, zu prüfen, wieweit quantitativ Übereinstimmung zwischen den von P. P. Koch experimentell aus der Schallgeschwindigkeit und den Isothermen gefundenen und den aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten Werten von κ bestehe.

Das Ergebnis dieser Rechnung ist von mir in den Marburger Sitzungsberichten veröffentlicht worden.¹⁾ Es sei kurz das Wesentliche daraus hier wiederholt.

1. Berechnung der κ -Werte von Luft aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung.

Aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R \vartheta$$

berechnet sich²⁾, wenn man mit β das Verhältnis der intramolekularen zur Progressivenergie bezeichnet,

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{3(1 + \beta) \left[1 - \frac{2a(v-b)^2}{R \vartheta v^3} \right]}$$

Für starre Rotationskörper ist $\beta = \frac{2}{3}$, mithin

$$\kappa = 1 + \frac{2}{5} \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{R \vartheta v^3}}$$

Nach dieser Formel wurde der Wert von κ berechnet, indem noch gesetzt wurde $a = 0,00251$, $b = 0,00154$. Einheit

1) F. A. Schulze, Marburger Sitzungsber. 1908. p. 186.

2) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, II. Teil, p. 53. Leipzig 1898.

des Volumens ist dabei dasjenige, das die Gasmenge bei $\vartheta = 273$ und $p = 1$ Atm. hat. Mithin ist

$$R = \frac{1 + a - b}{273}.$$

Mit diesen Werten sind die in Tab. 1 verzeichneten Werte berechnet; eine graphische Darstellung gibt Fig. 1 (p. 579).

Tabelle 1.

0° C.			– 79,3° C.	
<i>p</i> in Atmosph.	α gef. Koch	α ber.	α gef. Koch	α ber.
1	(1,4053)	1,400	1,405	1,404
25	1,473	1,467	1,569	1,546
50	1,530	1,512	1,767	1,720
75	1,593	1,583	2,001	2,016
100	1,646	1,640	2,200	2,215
125	1,690	1,690	2,402	2,230
150	1,739	1,737	2,469	2,119
175	1,783	1,770	2,413	2,015
200	1,828	1,791	2,333	1,939

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist für 0° in dem ganzen Druckgebiet bis zu 200 Atm. sehr gut. Die größte Abweichung, bei 200 Atm., beträgt nur etwas über 2 Proz. und bleibt sonst beträchtlich darunter. Immerhin ist jedoch zu erkennen, daß die Abweichungen mit steigendem Druck zunehmen.

Für –79,3° ist die Übereinstimmung bei nicht zu hohen Drucken ebenfalls gut; bis zu einem Druck von etwa 100 Atm. beträgt die Abweichung nur 1–2 Proz. Von da an jedoch nehmen die Unterschiede schnell mit wachsendem Druck zu; bei 200 Atm. beträgt er etwa 18 Proz. Während das Maximum von α der Beobachtung nach bei etwa 150 Atm. liegt, liegt es, entsprechend der schon von Koch angestellten Überlegung, bei etwa 125 Atm. (Vgl. die graphische Darstellung in Fig. 1, p. 579.)

Es erscheinen zwei Ursachen für diese Abweichungen möglich. Einmal könnte die angenommene Konstanz von β nicht zutreffen; sodann könnte es sein, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung das Verhalten der Luft in dem untersuchten Temperatur- und Druckgebiet nicht genau genug wiedergibt. Schließlich können auch beide Ursachen zu-

sammenwirken. In der früheren Arbeit hatte ich angenommen, daß die van der Waalssche Gleichung auch bei $-79,3^{\circ}$ bis zu 200 Atm. gilt, und zwar deshalb, weil der Zahlenwert des Ausdrucks

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$$

für -79° unter Benutzung der Kochschen Messungen bis zu 200 Atm. nicht sehr von dem theoretischen Wert 0,711 abweicht. Tab. 2 gibt die betreffenden Zahlen.

Tabelle 2.

p	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$	p	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$
1	0,712	125	0,727
25	0,713	150	0,719
50	0,713	175	0,709
75	0,723	200	0,683
100	0,728		

Es wurde darum damals die Ursache der Abweichungen in der Veränderlichkeit von β , dem Verhältnis der intramolekularen zur progressiven Energie, vermutet.

Indessen zeigt sich doch ein systematischer Gang in den Werten von

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$$

bei $-79,3^{\circ}$ bei steigendem Druck, indem er zu einem Maximum bei 100 Atm. ansteigt, um dann wieder abzunehmen.

2. Aufstellung einer Zustandsgleichung für Luft aus den Kochschen Messungen.

In der Tat hat eine inzwischen ausgeführte Rechnung ergeben, daß sich die von P. P. Koch aus seinen Messungen erhaltenen Isothermen von Luft bei 0° und $-79,3^{\circ}$ überhaupt nicht durch die van der Waalssche Zustandsgleichung darstellen lassen, wie man auch die Konstanten a und b wählen mag. Man kann z. B. wohl die Isotherme von $-79,3^{\circ}$ gut durch $a = 0,00214$ und $b = 0,00136$ darstellen, wobei die beiden Konstanten bestimmt worden sind durch den Wert von $p v$ für 150 und für 200 Atm. Folgende kleine Tabelle zeigt die Güte der Übereinstimmung:

– 79,3° C.

v	p	$p v$ ber.	$p v$ gef. Koch
0,0124	50,5 Atm.	0,620	0,626
0,00557	99,9 „	0,557	0,557
0,00369	148,0 „	0,551	0,546
0,00298	197,9 „	0,593	0,590

Die Zahlen der vierten Kolonne geben den von Koch zu dem betreffenden Wert von p angegebenen Wert von $p v$. Mit diesen Werten von a und b findet man jedoch für 0° C.:

0° C.

v	p	$p v$ ber.	$p v$ gef. Koch
0,0195	49,5 Atm.	0,965	0,974
0,00968	97,5 „	0,944	0,968
0,00651	143,8 „	0,939	0,976
0,00501	199,0 „	0,946	1,000

also keine Übereinstimmung.

Für die Isothermen von 0° ergab sich nun, daß sie auch sehr gut nach der Form der van der Waalsschen Gleichung darstellbar ist, wenn man für b wieder denselben Wert wie für –79,3°, $b = 0,00136$, für a jedoch den kleineren Wert $a = 0,00190$ einsetzt. Es ergeben sich folgende Werte:

0° C.

v	p	$p v$ ber.	$p v$ gef. Koch
0,0195	50,1 Atm.	0,977	0,974
0,00968	100,0 „	0,968	0,968
0,00651	149,5 „	0,973	0,976
0,00501	199,0 „	0,996	1,000

Man überzeugt sich aber wiederum leicht davon, daß mit diesem Wert von a und dem Wert von b die Darstellung der Isotherme von –79,3° nicht möglich ist. Es ergäbe sich dann z. B. für $v = 0,00557$: $p = 107,5$ Atm. und $p v$ ber. = 0,600, während Koch fand $p v = 0,552$.

Über die Rechnung sei gesagt, daß zunächst ein Wert von v angenommen und zu diesem aus der Zustandsgleichung der zugehörige Wert von p berechnet wurde, um nicht den unbequemen Weg der Auflösung einer Gleichung dritten Grades gehen zu müssen.

Es muß also eine Vergrößerung der Kohäsionskraft mit sinkender Temperatur eingeführt werden, wie dies schon von Clausius erkannt ist, während die Raumerfüllung b sich als unabhängig von der Temperatur ergibt. Im Anschluß an schon von Clausius aufgestellte Zustandsgleichungen wurde als Zustandsgleichung aufgestellt und im folgenden nun benutzt:

$$\left(p + \frac{a}{\vartheta^n v^2}\right)(v - b) = R \vartheta.$$

Sie enthält also drei verfügbare Konstanten: a , b , n . Auf Grund der vorigen Angaben berechnet sich

$$a = 0,01278; \quad b = 0,00136; \quad n = 0,348.$$

Die einfache Berthelotsche Zustandsgleichung ($n = 1$):

$$\left(p + \frac{a}{\vartheta v^2}\right)(v - b) = R \vartheta$$

konnte nicht mit den Kochschen Messungen in Einklang gebracht werden.

Wenn auch diese Zustandsgleichung von Luft sich den von Koch für 0° und $-79,3^\circ$ gefundenen Isothermen in ihrem ganzen Verlauf ausgezeichnet anschließt, so versagt sie, wie mehr oder minder alle Zustandsgleichungen, quantitativ in der Nähe des kritischen Punktes. So teilt sie mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung die Eigenschaft, daß der Ausdruck $R \vartheta_n / p_n v_n$, wo ϑ_n , p_n , v_n die kritischen Werte sind, den Wert $\frac{8}{3}$ hat anstatt des empirisch gefundenen 3,7. Der kritische Punkt ist gegeben durch die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = 0.$$

Einsetzung in die Zustandsgleichung ergibt:

$$\frac{2a}{\vartheta_n^n v_n^3} - \frac{R \vartheta_n}{(v_n - b)^2} = 0$$

und

$$\frac{2R \vartheta_n}{(v_n - b)^3} - \frac{b a}{\vartheta_n^n v_n^4} = 0.$$

Durch einfache Rechnung erhält man aus diesen beiden Gleichungen, in Verbindung mit der Zustandsgleichung, die Beziehungen:

$$\begin{aligned} v_n &= 3b \\ \frac{8}{27} \frac{a}{b} &= R \vartheta_n^{n+1} \\ p_n \vartheta_n^n &= \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \end{aligned}$$

woraus:

$$\frac{R \vartheta_n}{p_n v_n} = \frac{8}{3},$$

also für jeden beliebigen Wert von n .

Bei Einführung der reduzierten Zustandsgrößen

$$\pi = \frac{p}{p_n}, \quad \tau = \frac{\vartheta}{\vartheta_n}, \quad \omega = \frac{v}{v_n}$$

ergibt sich die Zustandsgleichung in der Form:

$$\left(\pi + \frac{3}{\tau^n \omega^3} \right) (3\omega - 1) = 8\tau.$$

Eine allgemeine, individuelle Größen nicht mehr enthaltende Form würde dies nur sein, wenn n für alle Gase den für Luft gefundenen Wert $n = 0,348$ hatte, was wohl nur angenähert der Fall ist, jedenfalls dahingestellt sein.

Im vorliegenden Spezialfall, für Luft, hatten wir

$$\frac{a}{273^n} = 0,00190; \quad \frac{a}{(273 - 79,3)^n} = 0,00214,$$

woraus $a = 0,01278$ und $n = 0,348$; dazu kommt $b = 0,00136$. R bestimmt sich aus der Voraussetzung, daß Einheit des Volumens dasjenige ist, das die betreffende Luftmenge für $p = 1$ Atm. bei $\vartheta = 273^\circ$ abs. einnimmt, zu

$$R = \frac{1,00054}{273}.$$

Nachdem die vorliegende Arbeit bereits vollständig fertiggestellt war, erschien kürzlich eine Messung der Isothermen von Luft für 0° , 50° , 100° , 150° , 200° , bis zu rund 100 Atm. Druck, durch L. Holborn und H. Schultze¹⁾, so daß an ihnen eine weitere Prüfung der hier aufgestellten Zustandsgleichung für Luft vorgenommen werden konnte. Es ergab sich dabei eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und nach unserer Zustandsgleichung berechneten Werten von $p v$ im ganzen untersuchten Druckbereich, wie die folgenden Tabellen zeigen:

1) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. 47. p. 1089. 1915.

$p v$ -Werte für Luft.

50°			100°		
p in Atm. 76 cm Hg	$p v$ ber.	$p v$ H. u. Sch.	p in Atm. 76 cm Hg	$p v$ ber.	$p v$ H. u. Sch.
0,987	1,1844	1,1838	0,976	1,3668	1,3674
24,64	1,1827	1,1816	24,51	1,3726	1,3716
49,32	1,1837	1,1825	49,23	1,3784	1,3795
74,18	1,1869	1,1855	72,99	1,3868	1,3882
99,37	1,1924	1,1920	99,85	1,3979	1,4009

150°			200°		
p in Atm. 76 cm Hg	$p v$ ber.	$p v$ H. u. Sch.	p in Atm. 76 cm Hg	$p v$ ber.	$p v$ H. u. Sch.
1,00	1,5500	1,5508	1,02	1,7341	1,7342
26,01	1,5606	1,5606	24,95	1,7465	1,7472
52,40	1,5720	1,5740	51,81	1,7615	1,7645
79,29	1,5858	1,5889	77,27	1,7772	1,7821
103,15	1,5988	1,6040	105,7	1,7962	1,8022

Die Werte in der dritten Kolonne von $p v$ H. u. Sch. sind aus den von Holborn und Schultze angegebenen Tabellen interpoliert bzw. extrapoliert.

Die bis auf wenige Promille bestehende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen $p v$ -Werten zeigt die Brauchbarkeit der angegebenen Zustandsgleichung für Luft.

3. Berechnung der κ -Werte von Luft mit der neu aufgestellten Zustandsgleichung.

Der Berechnung von $\kappa = c_p/c_v$ wurde zugrunde gelegt die bekannte Formel der Thermodynamik¹⁾

$$c_p - c_v = - \vartheta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}$$

Mit

$$p = \frac{R \vartheta}{v - b} - \frac{a}{\vartheta^n v^2}$$

wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v - b} + \frac{n \vartheta^{-n-1} a}{v^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{2a}{\vartheta^n v^3} - \frac{R \vartheta}{(v - b)^2}.$$

Hieraus nach einigen Umformungen:

1) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Vorles. über theoretische Physik, Bd. VI, herausgeg. von F. Richarz, p. 224.

$$c_p - c_v = R \cdot \frac{1 + 2n \frac{a}{\vartheta^n} \frac{1}{R \vartheta} \frac{v-b}{v^2} + \frac{n^2 a^2}{\vartheta^2 n} \frac{1}{R^2 \vartheta^2} \frac{(v-b)^2}{v^4}}{1 - \frac{2a}{\vartheta^n} \frac{1}{R \vartheta} \frac{(v-b)^2}{v^2}}.$$

Für eine bestimmte Temperatur ist

$$\frac{n a}{\vartheta^n} \cdot \frac{1}{R \vartheta}$$

eine Konstante δ , womit

$$c_p - c_v = R \frac{\left(1 + \delta \frac{v-b}{v^2}\right)^2}{1 - \frac{2 \delta (v-b)^2}{n \frac{v^3}{v^2}}}$$

oder, wenn man noch zur Abkürzung setzt

$$\delta \frac{v-b}{v^2} = \varepsilon,$$

$$c_p - c_v = R \frac{(1 + \varepsilon)^2}{1 - \frac{2 \varepsilon v - b}{n \frac{v}{v}}}$$

Nun ist

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{c_p - c_v}{c_v},$$

so daß noch die Kenntnis von c_v erforderlich ist.

Wir benutzen die Formel der Thermodynamik¹⁾:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}.$$

Mit

$$p = \frac{R \vartheta}{v - b} - \frac{a}{\vartheta^n v^2}$$

ergibt sich hieraus:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{n(n+1)a}{v^2 \vartheta \cdot \vartheta^n}; \quad c_v = \frac{n(n+1)}{v \vartheta} \frac{a}{\vartheta^n} + f(\vartheta).$$

$f(\vartheta)$ ist der Wert von c_v für $v = \infty$, also für $\varrho = 0$, der Grenzwert c_{v_0} , den c_v bei der betreffenden Temperatur bei sehr kleinem Druck annimmt. Mithin wird:

$$\kappa = 1 + \frac{R}{c_{v_0}} \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\left(1 - \frac{2 \varepsilon v - b}{n \frac{v}{v}}\right) \left(1 + \frac{1}{c_{v_0}} \frac{n(n+1)}{v \vartheta} \cdot \frac{a}{\vartheta^n}\right)}$$

$$\text{wo } \varepsilon = \delta \frac{v-b}{v^2}, \quad \text{wenn } \delta = \frac{n a}{\vartheta^n} \frac{1}{R \vartheta}.$$

1) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Vorles. usw. Bd. VI, p. 224.

Um c_v in cal/g zu erhalten, hat man mit

$$\frac{\pi}{d_0 \cdot J}$$

zu multiplizieren, wo π der Zahlenwert der Atmosphäre in Dyn/qcm ist, $\pi = 1013800$, d_0 die Dichte der Luft bei 0° und 1 Atm. ($= 76$ cm Hg) $= 0,001293$, J das mechanische Wärmeäquivalent $= 4,19 \cdot 10^7$ ist. Es ergibt sich

$$\frac{\pi}{d_0 J} = 18,70.$$

Im Grenzfall, für sehr kleinen Druck, ist in bekannter Weise bei 0° :

$$\kappa'_0 = 1 + \frac{R}{c_{v_0}} = 1,4000$$

Dies gibt $c_{v_0} = 0,1714$ cal/g.

Dieser Wert ist der Berechnung der κ -Werte nach der angegebenen Formel zugrunde gelegt. Es ergaben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte:

Tabelle 3.

$$t = 0^\circ$$

p in Atm.	v	κ ber.	κ gef. Koch $\kappa_0 = 1,4023$
25	0,03924	1,463	1,470
50	0,01948	1,516	1,527
75	0,01291	1,570	1,590
100	0,00968	1,622	1,643
125	0,00774	1,672	1,687
150	0,00651	1,711	1,736
175	0,00564	1,745	1,779
200	0,00500	1,813	1,824

(An Stelle der von Koch angegebenen Zahlen, bei welchen für $p = 1$ Atm. $\kappa_0 = 1,4053$ zugrunde gelegt ist, sind hier die auf den nach neueren Messungen wahrscheinlicheren Wert $\kappa_0 = 1,4023$ umgerechneten Werte von κ angegeben.)

Es findet also befriedigende Übereinstimmung statt. Durchschnittlich sind die berechneten Werte etwa $1\frac{1}{2}$ Proz. zu niedrig. Koch nimmt etwa $\frac{1}{2}$ Proz. Fehler bei seinen Messungen an, so daß also nur noch ein Unterschied von 1 Proz. besteht.

In gleicher Weise berechnet sich, mit $c_{v_0} = 0,1700$, für $-79,8^\circ$ die folgende Tabelle.

Tabelle 4.

 $t = -79,8^\circ$

p in Atm.	v	α ber.	α gef. Koch
25	0,0265	1,542	1,569
50	0,0124	1,727	1,767
75	0,00779	1,886	2,001
100	0,00557	2,210	2,200
125	0,00439	2,397	2,402
150	0,00369	2,395	2,469
175	0,00326	2,287	2,413
200	0,00298	2,203	2,333

In Fig. 1 sind die Ergebnisse der Tabbl. 1, 2, 3, 4 graphisch dargestellt.

Fig. 1.

Wie man sieht, besteht im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung. Zunächst bleiben die berechneten Werte etwas unterhalb der gefundenen, erreichen sie jedoch wieder bei etwa 125 Atmosphären, um dann wieder hinter den gefundenen zurückzubleiben. Die größten Abweichungen betragen etwa 5 Proz.; P. P. Koch gibt als möglichen Fehler seiner Messungen etwa 1 Proz. Jedenfalls ist die Übereinstimmung ganz außerordentlich viel besser, als sie bei Benutzung

der van der Waalsschen Zustandsgleichung war. Insbesondere stimmt die Lage des Maximums von κ gut mit dem experimentell ermittelten überein.

Worin der Grund des noch bestehenden Mangels an Übereinstimmung liegt, vermag ich nicht zu sagen. Vielleicht ist für c_v bei -79° ein wesentlich kleinerer Wert (etwa 5 Proz.) zu setzen. Doch ist dies nicht sehr wahrscheinlich. Um Übereinstimmung zu erzielen, mußte man für -79° etwa annehmen $c_v = 0,1590$ (gegen 0,1700 bei 0°). K. Scheel und W. Heuse¹⁾ schließen dagegen aus ihren Versuchen auf eine Zunahme von c_v bei sinkender Temperatur zwischen 0° und -79° um etwa $\frac{1}{2}$ Proz.

Die nach der Quantentheorie mit sinkender Temperatur eintretende Abnahme von c_v ist für Luft in diesem Temperaturintervall wohl noch zu gering, um in Frage zu kommen.

4. Prüfung der gewonnenen Zustandsgleichung für Luft an den Versuchen von L. Holborn und M. Jakob²⁾ über die spezifische Wärme c_p von Luft bei ca. 59° C. und Drucken bis zu 200 Atmosphären.

Mit Einsetzung der Zahlenwerte lautet die Zustandsgleichung für 59° C:

$$\left(p + \frac{0,001816}{v^2}\right)(v - 0,00136) = 1,2228.$$

Es sei zunächst in der folgenden Tabelle das Resultat der Messungen von L. Holborn und M. Jakob mitgeteilt.

p in kg/cm ²	$c_p \cdot 10^4$	p in kg/cm ²	$c_p \cdot 10^4$
0	(2413)	100	2690
1	2415	150	2821
25	2490	200	2925
50	2554		

Nach Obigem ist

$$c_v = c_{v_{g=0}} + \frac{n(n+1)}{v^2} \frac{a}{g^n}$$

so daß

$$c_p = (c_p - c_v) + c_v = (c_p - c_v) + c_{v_{g=0}} + \frac{n(n+1)}{v^2} \frac{a}{g^n}.$$

1) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. 40. p. 485. 1913.

2) L. Holborn u. M. Jakob, Berl. Sitzungsber. 1914. p. 213.

$c_p - c_v$ ergibt sich aus der schon benutzten Formel

$$c_p - c_v = R \frac{1 + 2n \frac{a}{\vartheta^n} \cdot \frac{1}{R \vartheta} \cdot \frac{v-b}{v^2} + \frac{n^2 a^2}{\vartheta^2 n R^2 \vartheta^2} \cdot \frac{1}{v^4} (v-b)^2}{1 - \frac{2a}{\vartheta^n} \frac{1}{R \vartheta} \frac{(v-b)^2}{v^3}}$$

Für das noch unbekannte $c_{v_{\varrho=0}}$ wurde mit Zugrundelegung des von Holborn und Jakob angegebenen Wertes $c_{p_0} \cdot 10^4 = 2413$ angenommen: $c_{v_0} = 0,1730$.

Damit berechnet sich dann:

p in Atm. 76 cm Hg	v	$c_p - c_v$ g/cal.	$\frac{n(n+1)}{v \vartheta} \frac{a}{\vartheta^n}$	c_p ber.	c_p gef.
24,4	0,0500	0,07440	0,000959	0,2484	0,2491
30,5	0,0400	0,07586	0,001199	0,2501	0,2500
61,1	0,0200	0,08210	0,002399	0,2575	0,2590
94,3	0,0130	0,09046	0,003691	0,2672	0,2680
123,4	0,0100	0,09660	0,004798	0,2744	0,2768
155,7	0,0080	0,10280	0,005998	0,2818	0,2845
183,6	0,0070	0,10780	0,006855	0,2877	0,2906
196,2	0,0065	0,10950	0,00741	0,2899	0,2932

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend; die Abweichungen übersteigen kaum 1 Proz.

5. Prüfung der gefundenen Zustandsgleichung an den Messungen der Abhängigkeit von c_v vom Volumen durch Joly.

Joly¹⁾ bestimmte mit seinem Dampfkalorimeter die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, c_v , und ihre Abhängigkeit von der Dichte. Er fand bei etwa 50° C. für Luft

$$c_v = 0,1715 + 0,02788 \cdot \varrho,$$

wo ϱ die Dichte der Luft, bezogen auf Wasser, ist. Die Versuche reichten bis zu Drucken von etwa 26 Atm. ($\varrho = 0,01530$). Unsere Zustandsgleichung lieferte:

$$c_v = c_{v_0} + \frac{n(n+1)}{v \vartheta} \frac{a}{\vartheta^n}.$$

Umrechnung auf die Dichte des Wassers und auf cal/g liefert unter Einsetzung der Zahlenwerte:

$$c_v = c_{v_0} + 0,0378 \cdot \varrho.$$

1) J. Joly, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 128. p. 73. 1891.

Die Berechnung der Jolyschen Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert:

$$c_v = 0,17134 + 0,0436 \cdot p.$$

Auf die leidliche Übereinstimmung der Faktoren von p ist übrigens nur geringes Gewicht zu legen, da die Übereinstimmung der Jolyschen Resultate in sich sehr mangelhaft ist. Der mittlere Fehler berechnet sich zu $\pm 0,0005225$, während die ganze Steigerung von c_v bis zum größten Druck nur 0,00122 beträgt, so daß es unsicher ist, ob man überhaupt aus Jolys Versuchen auf eine Zunahme von c_v mit dem Druck bei Luft schließen darf.

Wüllner¹⁾ spricht die Ansicht aus, die Zunahme von c_v mit dem Druck sei deshalb unsicher, weil Joly die Luft bei den Korrekturenrechnungen als ideales Gas betrachtet habe, und Jolys summarische Zahlenangaben zur genauen Nachprüfung nicht genügten. Es läßt sich indessen aus Jolys Zahlenmaterial berechnen, daß diese Korrektur, deren Hauptanteil die Arbeit ist, die bei der Ausdehnung der Gefäße durch den Druck zu leisten ist, nur ganz unbedeutend geändert wird, wenn man die Abweichung der Luft vom idealen Gaszustand in Rechnung zieht. Die Jolyschen Zahlen ändern sich dadurch nicht in einer in Betracht kommenden Weise. Der Hauptgrund dafür, daß die Versuche von Joly eine Zunahme von c_v mit dem Druck bei Luft kaum erkennen lassen, jedenfalls aber nicht quantitative Schlüsse darüber gestatten, liegt in ihrem großen wahrscheinlichen Fehler.

Anhang.

Zunahme von c_v mit dem Druck bei Kohlensäure.

Anders steht es mit den Versuchen von Joly an Kohlensäure, bei welchen die Genauigkeit erheblich größer war als bei den Versuchen mit Luft.

Joly fand für CO_2 bei etwa 50°C. : $c_v = 0,16577 + 0,2064 \cdot p'$, wo p' die Dichte, bezogen auf Wasser, ist.

¹⁾ A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl. 2. p. 338. 1896.

Wir benutzen die Zustandsgleichung von Clausius:

$$\left(p + \frac{a}{\vartheta(v+c)^2}\right)(v-b) = R\vartheta.$$

Nimmt man als Einheit von v dasjenige Volumen, das 1 g CO_2 bei 0° und 1 Atm. hat, als Einheit von p 1 Atm., so ist nach Clausius für CO_2 : $a = 2,0935$; $b = 0,000843$; $c = 0,000977$, $R = 0,003688$.

Nach der Formel:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}, \text{ ist } \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{2a}{\vartheta^2(v+c)^2}.$$

Integration gibt:

$$c_v = c_{v_0} + \frac{2a}{\vartheta^2(v+c)} = c_{v_0} + \frac{2a}{\vartheta^2} \frac{v}{v+c} \cdot \varrho,$$

wo ϱ die Dichte, bezogen auf CO_2 von 0° und 1 Atm. ist. Bei Einführung der auf Wasser bezogenen Dichte ϱ' , sowie der Zahlenwerte von a und ϑ wird

$$c_v = c_{v_0} + \frac{0,00004013}{0,001977} \varrho' \frac{v}{v+c} = c_{v_0} + 0,0203 \cdot \varrho' \cdot \frac{v}{v+c}.$$

Um c_v in cal/g zu erhalten, ist noch zu multiplizieren mit

$$\frac{0,10133}{0,001977 \cdot 4,19} = 12,2.$$

Es wird

$$c_v = c_{v_0} + 0,248 \cdot \varrho' \frac{v}{v+c}.$$

Der Faktor

$$\frac{v}{v+c}$$

kann innerhalb des hier in Betracht kommenden Druckintervalles (bis 25 Atm.) mit genügender Genauigkeit = 1 gesetzt werden. Eine Übersichtsrechnung, bei der CO_2 als ideales Gas betrachtet wird, ergibt bei 50°C. und 25 Atm.

$$\frac{v}{v+c} = 0,98.$$

Der Zahlenfaktor von ϱ' , 0,248, weicht von dem von Joly gefundenen, 0,206, um etwa 20 Proz. ab; es hat dies jedoch nur geringen Einfluß auf den Zahlenwert von c_v , da es sich um eine Korrektur an einer Korrektur handelt. Es

ist z. B. für den größten angewendeten Druck von 25 Atm.

$$\begin{array}{l} \text{mit } c_{v0} = 0,166 \text{ nach Joly } c_v = 0,176, \\ \text{nach unserer Formel } c_v = 0,178, \end{array}$$

also nur etwa 1 Proz. Abweichung.

Es zeigt sich also gute Übereinstimmung der Beobachtungen von Joly über die Abhängigkeit von c_v mit dem Druck für CO_2 mit der Theorie.

Marburg i. H., Physik. Institut d. Univ.

(Eingegangen 31. Januar 1916.)