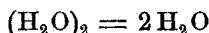


Über eine Zustandsgleichung für den gesättigten und überhitzten Wasserdampf zwischen 30 und 180° C.

Von H. v. Steinwehr.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1920.)

Unter allen Versuchen, eine Zustandsgleichung für Wasserdampf, der schon bei relativ kleinen Drucken erhebliche Abweichungen von den Gasgesetzen zeigt, aufzustellen, verdient der von Nernst und Levy¹⁾ wegen der Einfachheit der gemachten Voraussetzungen den Vorzug. Die beiden Autoren gehen von der Grundannahme aus, daß der Wasserdampf aus einfachen und Doppelmolekeln bestehe, welche jede für sich den einfachen Gasgesetzen gehorchen, und erklären die Abweichungen, welche der Wasserdampf von dem idealen Verhalten zeigt, damit, daß sich das Gleichgewicht



mit der Temperatur verschiebt. Die Beziehung, welche sich unter dieser Annahme nach dem zweiten Hauptsatze zwischen den Zustandsgrößen und der Änderung der Gesamtenergie U bei der Dissoziation ergibt, läßt sich integrieren, wenn man U als Funktion der Temperatur kennt oder konstant setzt. Letzteren Weg, der nicht ganz frei von Willkür ist, hat Levy²⁾ eingeschlagen.

Mir schien es besser zu sein, wenn man ohne diese etwas gezwungene Annahme zum Ziele gelangen könnte, und ich habe deshalb versucht, festzustellen, nach welchem Gesetze die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $(\text{H}_2\text{O})_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ sich mit der Temperatur ändert, wenn man keine andere Annahme macht als die, daß beim Wasserdampf ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht zwischen einfachen und Doppelmolekülen besteht, die jede für sich den einfachen Gasgesetzen gehorchen. Unter dieser Annahme lautet bekanntlich die Gasgleichung:

$$pv_r = RT(1 + \alpha), \quad (1)$$

wo α den Bruchteil des Gases bedeutet, der sich im Dissoziationszustande befindet. Man erhält dann, indem man die Gleichung

$$pv_i = RT, \quad (2)$$

¹⁾ W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 313, 1909. H. Levy, ebenda 11, 328, 1909.

²⁾ l. c. S. 328.

in der v_i das spezifische Volum bedeutet, wenn keine Dissoziation vorhanden ist, mit Gl. (1) kombiniert

$$\alpha = v_r/v_i - 1. \quad (3)$$

In dieser Gleichung läßt sich v_i für alle Temperaturen ohne weiteres berechnen; v_r , das tatsächlich beobachtete Volumen, ist aber mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$r = T dp/dT \cdot (v_r - v_l)$$

berechenbar, wenn man r und dp/dT für verschiedene Temperaturen kennt. Da in der Reichsanstalt sowohl Messungen der Verdampfungswärme zwischen 30° und 180° C¹⁾ als auch Bestimmungen der Abhängigkeit des Dampfdrucks²⁾ von der Temperatur über ein noch größeres Intervall ausgeführt sind, so läßt sich das wahre spezifische Volumen des Wasserdampfes berechnen, wie es auch in den Wärmetabellen³⁾ der Reichsanstalt bereits geschehen ist.

Für die Dissoziationskonstante gilt nun die bekannte Gleichung:

$$K = 4\alpha^2/(1 - \alpha)v_r. \quad (4)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung habe ich aus den eben erwähnten Daten den Wert der Dissoziationskonstanten des Wasserdampfes für die Temperaturen von 30 bis 180° C von 10 zu 10° berechnet. Die so berechneten Zahlen sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten. Bildet man das Verhältnis je zweier aufeinander folgender Werte von K , so sieht man, daß dies Verhältnis an weitaus den meisten Punkten von der Temperatur unabhängig ist. Daß die Zahlen nicht ganz konstant und besonders bei tiefen Temperaturen erheblichen Schwankungen unterworfen sind, fällt demgegenüber gar nicht ins Gewicht, da $1 - \alpha$ aus den Versuchen nur ungenau zu bestimmen ist, und zwar um so ungenauer, je tiefer die Temperatur ist, da der Dissoziationsgrad des gesättigten Wasserdampfes bei tieferen Temperaturen sich noch erheblich mehr dem Werte 1 nähert als bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten rührt daher, daß der Einfluß des Druckes den der Temperatur, die hier in entgegengesetztem Sinne wirken, weit überwiegt. Es liegt hiernach die Vermutung nahe, daß sich bei genaueren Versuchsdaten das soeben betrachtete Verhältnis als ganz unabhängig von der Temperatur erweisen würde, und demnach die Beziehung gelten müßte

$$d \ln K/dT = k. \quad (5)$$

¹⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. **29**, 441, 1909.

²⁾ L. Holborn u. F. Henning, ebenda **26**, 833, 1910.

³⁾ L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919, S. 68.

Tabelle 1.

t °C	α	v_r ¹⁾ Liter/g	K	K_{t+10}/K_t
30	0,9943	32,880	20,96	1,75
40	0,9945	19,540	36,73	1,28
50	0,9930	12,050	46,90	1,22
60	0,9911	7,686	57,22	1,04
70	0,9870	5,050	59,26	1,00
80	0,9809	3,410	59,17	1,08
90	0,9748	2,361	63,77	1,04
100	0,9662	1,671	66,03	1,12
110	0,9589	1,209	74,01	1,07
120	0,9491	0,8907	79,44	1,06
130	0,9376	0,6673	84,41	1,05
140	0,9243	0,5077	88,93	1,08
150	0,9114	0,3921	95,61	1,06
160	0,8969	0,3068	101,76	1,10
170	0,8846	0,2433	111,46	1,08
180	0,8706	0,1951	120,05	

Benutzt man anstatt der aus den Versuchsdaten der Reichsanstalt abgeleiteten α -Werte die von Nernst in seiner oben erwähnten Abhandlung²⁾ für das Temperaturintervall von 0 bis 100° C berechneten Dissoziationsgrade, so gelangt man zu folgenden in der Tabelle 2

Tabelle 2.

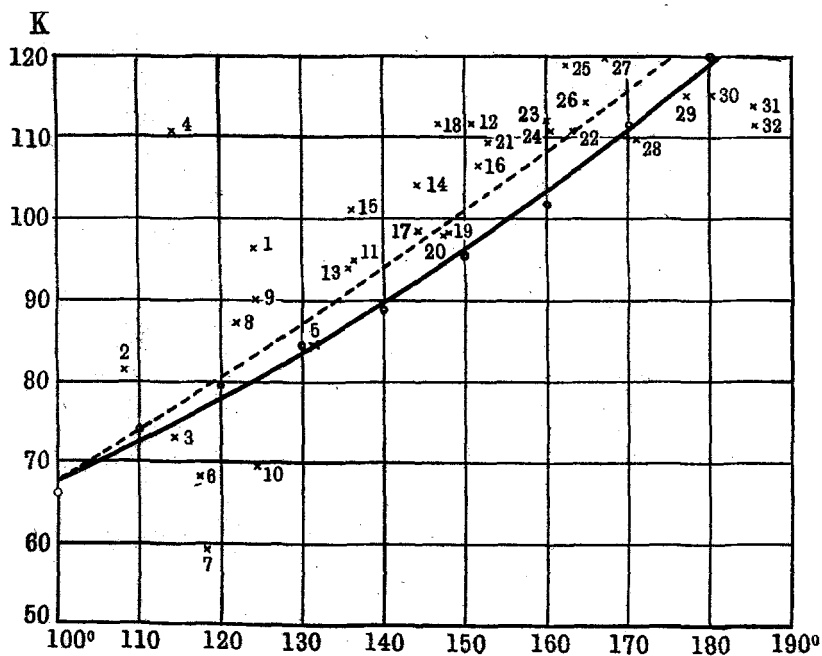
t °C	α	v_r Liter/g	K	K_{t+10}/K_t
0	0,998 96	205,000	18,75	1,18
10	0,998 30	105,900	22,14	1,15
20	0,997 30	57,660	25,56	1,17
30	0,995 95	32,880	29,80	1,13
40	0,994 00	19,540	33,71	1,18
50	0,991 78	12,050	39,72	1,08
60	0,988 18	7,686	42,02	1,12
70	0,984 03	5,050	48,03	1,11
80	0,978 95	3,410	53,40	1,10
90	0,972 80	2,361	58,94	1,10
100	0,965 50	1,671	64,68	

¹⁾ Um die Originalzahlen der verschiedenen Arbeiten direkt benutzen zu können, sind die spezifischen Volume in Liter/g gegeben, in folgedessen ist K ebenfalls in g/Liter berechnet.

²⁾ l. c. S. 317.

enthaltenen Werten, die ebenfalls eine weitgehende Unabhängigkeit des Ausdruckes (5) von der Temperatur erkennen lassen.

Nimmt man zunächst versuchsweise an, daß Gl. (5) gilt, so kann man aus Tabelle 1 einen wahrscheinlichen Wert für K bei einer beliebigen Temperatur und für k ableiten. Auf diese Weise wurde $K_{100} = 67,57$ g/Liter und $k = 7,092_5 \cdot 10^{-3}$ gefunden und die ausgezogene Kurve in der beigegebenen Figur entsprechend der integrierten Gl. (5) unter Einsetzung dieser Konstanten für den Temperaturbereich von 100 bis 180° C gezeichnet. Die aus den Wärmetabellen direkt



o Werte von K , berechnet aus den Zahlen der Wärmetabellen.

Ausgezogene Kurve berechnet nach der integrierten Gleichung $d \ln K/dT = k$ mit $K_{100} = 67,57$ g/Liter und $k = 7,092_5 \cdot 10^{-3}$.

Gestrichelte Kurve berechnet nach der integrierten Gleichung $d \ln K/dT = U/RT^2$ mit $U = 2519$ cal pro Mol $(H_2O)_2$.

x (Kreuze) K -Werte berechnet aus den Versuchen des Münchener Laboratoriums.

berechneten Werte von K (Tabelle 1) wurden gleichfalls in die Kurventafel eingetragen und durch kleine Kreise markiert. Wie man sieht, schließt sich die Kurve den Punkten so gut an, als zu erwarten ist.

Um nun festzustellen, welcher Grad der Übereinstimmung zwischen den v_r -Werten der Wärmetabellen und den mit Hilfe der Gl. (5) berechneten Zahlen für das spezifische Volumen besteht, wurden die

Tabelle 3.

t ° C	v_i Liter/g	K	$a =$ $\sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}}$	Zustandsgleichung $v_{r_s} =$ $v_i \left(1 + \sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}} \right)$	Clausius- Clapeyronsche Gleichung v_{r_G} (Wärmetabellen)	Δ $v_{r_G} - v_{r_s}$ in Prom.
30	16,487 ₃	41,13	0,997 05	32,926	32,880	- 1,40
40	9,797 ₀	44,15	0,995 44	19,549 ₃	19,540	- 0,48
50	6,046 ₁	47,40	0,993 19	12,051 ₀	12,050	- 0,08
60	3,8602 ₄	50,88	0,989 96	7,681 ₇	7,686	+ 0,56
70	2,5415 ₅	54,62	0,985 90	5,047 ₃	5,050	+ 0,54
80	1,7214 ₃	58,64	0,980 75	3,409 ₇	3,410	+ 0,09
90	1,1955 ₉	62,95	0,974 44	2,360 ₆	2,361	+ 0,17
100	0,8498 ₈	67,57	0,966 90	1,671 ₆	1,671	- 0,35
110	0,6171 ₉	72,54	0,958 12	1,208 ₅	1,209	+ 0,41
120	0,4569 ₉	77,87	0,948 13	0,890 ₃	0,890 ₇	+ 0,45
130	0,3444 ₀	83,60	0,937 02	0,667 ₁	0,667 ₃	+ 0,30
140	0,2638 ₄	89,74	0,924 93	0,507 ₉	0,507 ₇	- 0,39
150	0,2051 ₄	96,34	0,911 96	0,392 ₂	0,392 ₁	- 0,25
160	0,1617 ₄	103,42	0,898 34	0,307 ₀	0,306 ₈	- 0,65
170	0,1291 ₀	111,02	0,884 21	0,243 ₃	0,243 ₃	± 0
180	0,1043 ₀	119,18	0,869 79	0,195 ₀	0,195 ₁	+ 0,41
Mittel:						- 0,04

Werte von v_r für die Temperaturen von 30 bis 180° C in Intervallen von 10 zu 10° berechnet. Aus (3) und (4) folgt:

$$v_r = v_i \left(1 + \sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}} \right). \quad (6)$$

Die so berechneten Werte von v_{r_s} sind in der folgenden Tabelle 3 enthalten. In der gleichen Tabelle sind zum Vergleich die den Wärmetabellen der Reichsanstalt entnommenen Werte v_{r_G} aufgenommen. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen berechneten Werte der spezifischen Volumina stimmen, wie man sieht, über Erwarten gut überein, da eine Abweichung über 1 Prom. nur bei 30°, wo die Versuchsfehler das Resultat schon beeinträchtigen können, vorkommt, während bei allen anderen Temperaturen die Unterschiede einige Zehntausendstel nicht überschreiten.

Hierdurch ist die strenge Gültigkeit der Beziehung (5) für das Temperaturgebiet von 30 bis 180° C erwiesen, und man kann die Gleichung benutzen, um eine Zustandsgleichung für den Wasserdampf im gleichen Temperaturintervall aufzustellen. Für den Dissoziations-

grad kann man leicht die bereits in Tabelle 3 verwertete Beziehung ableiten:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}}. \quad (7)$$

Führt man diesen Wert von α in die Gl. (1) ein, so erhält man:

$$p v_r = R T \left(1 + \sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}} \right). \quad (8)$$

Durch Integration der Gl. (5) erhält man:

$$\ln K/K_0 = k(T - T_0), \quad \text{oder} \quad K/K_0 = e^{k(T - T_0)}. \quad (9)$$

Kombiniert man die Gl. (8) und (9), so ergibt eine einfache Umformung:

$$p v_r = R T \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{R T K}}} \right) = R T \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{R T K_0 e^{k(T - T_0)}}}} \right). \quad (10)$$

Setzt man die Gültigkeit der Gasgesetze für die einfachen und Doppel-moleküle des Wasserdampfes voraus, oder mit anderen Worten, nimmt man an, daß die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen vollständig von der Dissoziation herrühren, was durch die in Tabelle 3 nachgewiesene Übereinstimmung allerdings noch nicht erwiesen ist, so folgt im übrigen aus den Resultaten der Messungen die genaue Gültigkeit der Gl. (10) als Zustandsgleichung für den gesättigten Wasserdampf im Temperaturbereich von 30 bis 180° C. Die Gl. (10) enthält nur drei Konstanten, die unter den gemachten Voraussetzungen sämtlich eine physikalische Bedeutung besitzen, und könnte nur in dem Falle als eine Interpolationsformel angesehen werden, wenn auf anderem Wege nachgewiesen werden sollte, daß für Wasserdampf die Beziehung (5) keine Gültigkeit besitzt, d. h. daß die Abweichungen, die der Wasserdampf von dem idealen Verhalten zeigt, nicht allein auf Kosten seiner Dissoziation zu setzen wären.

Die Prüfung der Gl. (10) war im vorstehenden allein auf die aus den Messungen der Verdampfungswärme und der Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfes berechneten Werte des spezifischen Volumens begründet. Es lag mir jedoch daran, der Gl. (10) eine breitere Grundlage zu geben und sie an direkt bestimmten spezifischen Volumen, und zwar auch bei anderen Drucken als denen des gesättigten Dampfes zu prüfen. Hierfür stand das Zahlenmaterial zur Verfügung, das Knoblauch und seine Mitarbeiter¹⁾ durch ihre bekannten Untersuchungen geschaffen haben.

¹⁾ O. Knoblauch, R. Linde u. H. Klebe, Mitteil. über Forschungsarb., Heft 21, S. 33, 1904/05.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	v_r gem. Liter/g	Temperaturbereich °C	Druckbereich mm	Mittlere Temperatur °C	Mittlerer Druck mm	K	$v_i = BT/p$	$v_r = v_i \left(1 + \sqrt{\frac{K v_i}{4 + K v_i}} \right)$	Δ beob.-ber. in Prom.
1	1,598	101,43—146,37	799—900,1	123,90	849,56	80,05 ₀	0,8090 ₁	1,594 ₁	+ 2,4
2	1,550	102,36—113,58	825—852,0	107,97	838,5	71,49 ₆	0,7887 ₇	1,547 ₀	+ 1,9
3	1,288	108,07—120,06	1004—1036,6	114,06	1020,3	74,65 ₄	0,6869 ₃	1,288 ₆	- 0,5
4	1,189 ₆	110,71—117,06	1100—1120,5	113,88	1110,2 ₆	74,55 ₉	0,6034 ₃	1,181 ₇	+ 6,6
5	1,122	112,36—149,20	1162—1281,9	130,78	1222,0	84,04 ₄	0,5721 ₈	1,122 ₀	± 0
6	1,039	114,75—120,05	1259—1277,3	117,40	1268,1 ₆	76,44 ₄	0,5330 ₉	1,041 ₈	- 2,7
7	1,023	115,28—120,85	1276—1294,1	118,06	1285,0 ₆	76,80 ₃	0,5269 ₇	1,029 ₇	- 6,5
8	0,9150	119,08—124,51	1449—1471,2	121,79	1460,1	78,86 ₃	0,4682 ₃	0,9130	+ 2,2
9	0,9085	119,31—128,94	1460—1500,1	124,12	1480,0 ₆	80,17 ₅	0,4646 ₃	0,9062	+ 2,5
10	0,8328	122,06—126,48	1592—1611,5	124,27	1601,7 ₅	80,26 ₁	0,4294 ₉	0,8360	- 3,8
11	0,8250	122,56—149,82	1616—1739,5	136,19	1677,7 ₅	87,34 ₁	0,4234 ₄	0,823 ₅	+ 1,8
12	0,7405	126,33—174,96	1816—2059,0	150,64	1937,5	96,76 ₈	0,3786 ₄	0,7382	+ 3,1
13	0,6400	131,54—139,25	2122—2167,3	135,39	2144,6 ₆	86,85 ₀	0,3397 ₅	0,6386	+ 2,2
14	0,6340	131,90—156,02	2145—2286,7	143,96	2215,8 ₅	92,29 ₀	0,3258 ₅	0,6320	+ 3,2
15	0,6143	133,03—138,80	2222—2256,5	135,91	2239,2 ₆	87,17 ₆	0,3162 ₃	0,611 ₇	+ 4,2
16	0,5204	139,08—163,72	2645—2824,6	151,40	2734,8	97,29 ₁	0,2687 ₃	0,5190	+ 2,7
17	0,4955	140,90—147,25	2787—2836,5	144,08	2811,7 ₅	92,36 ₉	0,2568 ₇	0,494 ₅	+ 2,0
18	0,4710	143,00—150,00	2953—3011,3	146,50	2982,1 ₅	93,96 ₈	0,2436 ₀	0,4684	+ 5,5
19	0,4666	143,17—152,52	2969—3044,7	147,85	3006,8	94,87 ₃	0,2423 ₇	0,4661	+ 1,1
20	0,4566	144,06—150,40	3040—3091,1	147,23	3085,5 ₆	94,45 ₆	0,2373 ₈	0,4561	+ 1,2
21	0,3950	149,82—155,43	3554—3610,3	152,62	3582,1 ₅	98,13 ₆	0,2057 ₅	0,3937	+ 3,2
22	0,3997	150,25—175,64	3597—3846,5	162,94	3731,7	105,59 ₄	0,2028 ₄	0,3990	+ 1,6
23	0,3582	153,70—165,95	3939—4073,7	159,82	4006,3	103,28	0,1870 ₈	0,3574	+ 2,3
24	0,3540	154,19—166,57	3990—4127,3	160,38	4058,6	103,69	0,1849 ₃	0,3531	+ 2,5
25	0,3258	157,55—166,99	4361—4478,4	162,27	4417,2	105,09	0,1706 ₄	0,3249	+ 2,6
26	0,3100	159,65—169,86	4598—4728,3	164,75	4663,1	106,95	0,1625 ₆	0,3091	+ 2,8
27	0,2809	163,71—171,75	5106—5218,3	167,03	5162,1	108,69	0,1476 ₁	0,2797	+ 4,4
28	0,2652	166,00—175,87	5412—5560,1	170,93	5481,0	111,74	0,1402 ₆	0,2654	- 0,8
29	0,2428	170,04—184,00	5942—6172,0	177,02	6057,0	116,68	0,1286 ₆	0,2430	- 0,8
30	0,2188	174,65—185,41	6631—6833,2	180,03	6732,1	119,20	0,1165 ₃	0,2192	- 1,9
31	0,1910	180,75—189,90	7641—7838,4	185,32	7739,7	123,75 ₅	0,1025 ₄	0,1919 ₆	- 5,0
32	0,1817	183,00—187,53	8050—8155,0	185,26	8102,5	123,70	0,0979 ₄	0,1828 ₆	- 6,4

Der Versuch, das Zahlenmaterial dieser Forscher direkt zur Bestimmung von K bei verschiedenen Temperaturen zu verwenden, ist noch weniger aussichtsvoll als bei den im vorhergehenden benutzten Messungen der Reichsanstalt, da, wie oben gezeigt wurde, selbst die Genauigkeit der letzteren, welche größer ist als die der direkten Messungen der Zustandsgrößen, nicht ausreicht, um K und $d \ln K / d T$ genau zu bestimmen. Trotzdem wurde auch hier die Größe K für jede der 32 Versuchsreihen des Münchener Laboratoriums berechnet und die so gewonnenen Werte in die Kurventafel (Kreuze) eingetragen. Man sieht ohne weiteres, daß die Versuchsfehler erheblich größer sind als bei den Zahlen der Reichsanstalt. Auch in diesem Falle wurde deshalb darauf verzichtet, mit Hilfe der aus den Knoblauchschen Werten berechneten Gleichgewichtskonstanten die Abhängigkeit der K -Werte von der Temperatur zu ermitteln, es wurden vielmehr die bereits geprüften und bewährten Werte den Berechnungen zugrunde gelegt. Wie die Versuche von Knoblauch gezeigt haben¹⁾, ist bei konstantem Volumen innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Beobachtungen p als linear von der Temperatur abhängig anzusehen. Es hat hiernach keinen Zweck, das spezifische Volumen für jeden einzelnen Versuch zu berechnen, man kann sich vielmehr damit begnügen, bei jeder Versuchsreihe für konstantes Volumen die Mittelwerte von p und T zu bilden und den Berechnungen zugrunde zu legen, wie dies auch für die vorher erwähnte orientierende Berechnung der K -Werte geschehen war. Ich habe diese Rechnung für sämtliche 32 Versuchsreihen des Münchener Laboratoriums ausgeführt und die Ergebnisse in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Nummer der Versuchsreihe, die zweite das gemessene spezifische Volumen, die dritte und vierte den Temperatur- und Druckbereich, welche die betreffende Reihe umfassen; dabei sind die an erster Stelle aufgeführten Temperaturen und Drucke die Sättigungsgrößen; die fünfte und sechste Spalte enthalten die mittleren Temperaturen und Drucke; die siebente Spalte gibt die Dissoziationskonstanten, die unabhängig von diesen Messungen aus Gl. (9) unter Zugrundelegung der Werte $67,57 = K_{100}$ und $7,092_5 \cdot 10^{-8} = k$ für die in der fünften Spalte gegebenen mittleren Temperaturen berechnet worden sind. In der achten Spalte ist das aus den Versuchsdaten berechnete ideale spezifische Volumen enthalten. Das reelle spezifische Volumen des Dampfes berechnet sich dann nach der aus der Zustandsgleichung (10) berechneten im

¹⁾ 1. c. S. 47.

Kopfe der neunten Spalte gegebenen Formel. Die Übereinstimmung zwischen den in der zweiten Spalte gegebenen beobachteten und den in der neunten Spalte berechneten Werten gibt ein Maß für den Grad der Genauigkeit, mit der die Gl. (10) die Beobachtungen erfüllt. In der zehnten Spalte findet man die Differenz beob.—ber. in Promille angegeben. Man sieht, daß die Abweichungen bald positiv, bald negativ und von sehr verschiedener Größe sind. Die mittlere Abweichung beob.—ber. ist etwa + 1 Prom. Es ist also nicht zu bezweifeln, daß Gl. (10), soweit die Genauigkeit der Beobachtungen eine Kontrolle zuläßt, für gesättigten und überhitzten Wasserdampf gilt. Für den überhitzten Dampf ist dies im Intervall von 100 bis 190° C nachgewiesen. Ein Vergleich mit der von Knoblauch gegebenen Zustandsgleichung¹⁾:

$$pv = BT - p(1 + ap)[C(373/T)^3 - D],$$

welche vier Konstanten enthält und die auch nur in dem Intervall von 100 bis 190° C geprüft ist, zeigt, daß man mit Gl. (10), welche nur drei Konstanten enthält, die unter den erwähnten Vorbehalten alle eine physikalische Bedeutung besitzen, die Resultate der Versuche mit wenigstens derselben Genauigkeit darstellen kann.

Vergleicht man Gl. (5) mit der van't Hoff'schen Beziehung:

$$d \ln K/dT = U/RT^2,$$

so ergibt sich, daß

$$U = kRT^2 \quad (11)$$

sein muß, d. h. die Änderung der Gesamtenergie (Dissoziationswärme) muß proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur erfolgen. Levy hatte angenommen, daß $U = \text{konst.}$ zu setzen wäre, eine Annahme, die sich prinzipiell von der Folgerung unterscheidet, die in Gl. (11) aus den Versuchen selbst gezogen worden ist. Es fragt sich nun, welche Übereinstimmung mit den aus den Wärmetabellen der Reichsanstalt entnommenen v_r -Werten erzielt wird, wenn man an Stelle der Gl. (5) die eben erwähnte Levysche Annahme zugrunde legt. Aus $U = \text{konst.}$ folgt zunächst: $\ln K/K_0 = U/R \cdot (1/T_0 - 1/T)$. Man muß also, um die K -Kurve zeichnen zu können, zunächst einen Wert für K bei einer beliebigen Temperatur festsetzen. Ich bin hierin nicht dem Ansätze von Levy gefolgt, sondern habe den K -Wert gewählt, der sich bei 100° aus meiner K -Kurve ergibt, so daß die beiden Kurven bei 100° zusammenfallen. Die mit dem Levyschen Werte für U von 2519 cal konstruierte K -Kurve (ge-

¹⁾ l. c. S. 67.

Tabelle 5.

t °C	K g/Liter	$\alpha =$ $\sqrt{\frac{K \cdot v_i}{4 + K \cdot v_i}}$	v_{r_s} $= v_i(1 + \alpha)$ Liter/g	v_r (Wärmetab.) Liter/g	$v_{r_s} - v_r$ in Prom.
30	30,82	0,996 09	32,910	32,880	0,9
40	35,21 ₆	0,994 25	19,538	19,540	— 0,1
50	39,93 ₆	0,991 82	12,043	12,050	— 0,6
60	44,93	0,988 67	7,677	7,686	— 1,1
70	50,20	0,984 68	5,044	5,050	— 1,2
80	55,74	0,979 79	3,408	3,410	— 0,6
90	61,53	0,973 87	2,360	2,361	— 0,4
100	—	—	—	—	—
110	73,84	0,958 81	1,209	1,209	0
120	80,32	0,949 59	0,8909	0,8907	0,2
130	87,02	0,939 28	0,6679	0,6673	0,9
140	93,90	0,927 90	0,5087	0,5077	1,9
150	100,97	0,915 50	0,3930	0,3921	1,9
160	108,20	0,902 20	0,3077	0,3068	2,6
170	115,59	0,888 04	0,2432	0,2433	— 0,5
180	123,23	0,873 21	0,1954	0,1951	1,4

strichelte Kurve) ist ebenfalls (zwischen 100° und 180° C) in die Kurventafel auf S. 469 eingetragen. Es ist deutlich zu sehen, wie viel weniger gut diese Kurve den aus den Zahlen der Wärmetabellen berechneten Werten entspricht als die ausgezogene Kurve.

Geht man nun dazu über, unter der gleichen Annahme die Werte für v_r zu berechnen, d. h. die Funktion: $\ln K/K_0 = U/R \cdot (1/T_0 - 1/T)$ in die Gleichung (6) einzuführen, so erhält man Werte für v_r , die in der Tabelle 5 verzeichnet sind.

Während die Abweichungen in der Tabelle 3 sich fast durchweg in der Größenordnung einiger Zehntausendstel bewegen; überschreiten sie hier häufig 1 Prom., abgesehen von den Werten in der Nähe von 100°, wo die beiden Kurven zusammengelegt sind.

Der prinzipielle Unterschied der beiden Zustandsgleichungen läuft, wie wir gesehen haben, darauf hinaus, daß bei der einen $U = \text{konst.}$ gesetzt wird, während sich für die andere ergeben hatte $U = kRT^2$. Wir wollen nun sehen, welche Folgerungen sich aus beiden Gleichungen für die spezifische Wärme des Wasserdampfes ergeben. Mit Heranziehung der bekannten Kirchhoffschen Beziehung erhalten wir aus Gl. (11):

$$dU/dT = 2kRT = 2C' - C'', \quad (12)$$

worin C'' die Molekularwärme der Doppelmoleküle, und C' diejenige der einfachen Moleküle bedeuten. Die von Levy gemachte Annahme $U = \text{konst.}$ hingegen würde zur Folge haben, daß

$$dU/dT = 0 = 2C' - C''$$

wäre, d. h. daß die Molekularwärme der Doppelmoleküle bei allen Temperaturen, die hier in Betracht kommen, doppelt so groß sein müßte, wie die der einfachen Moleküle. Beschränkt man sich jedoch darauf, diese Annahme nur für eine bestimmte Temperatur zu machen, so kann man in erster Annäherung ansetzen:

$$C'' = C_0(1 + \alpha'' T) \quad \text{und} \quad 2C' = C_0(1 + \alpha' T).$$

Führt man diese beiden Ansätze in die Kirchhoffsche Beziehung ein, so ergibt sich schließlich

$$dU/dT = C_0(\alpha' - \alpha'') T,$$

d. h. ein Ausdruck, der in der Form mit Gl. (12) übereinstimmt.

Zusammenfassung. Die Levy'sche Zustandsgleichung für Wasserdampf gründet sich auf die beiden Annahmen: 1. der Gültigkeit der Gasgesetze für einfache und Doppelmoleküle, 2. der Unabhängigkeit der Dissoziationswärme von der Temperatur. Letztere Annahme ist nicht begründet und wird in der vorliegenden Abhandlung durch den aus Versuchen der Reichsanstalt abgeleiteten Ansatz, daß die Dissoziationswärme (U) sich proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur ändert, ersetzt. Die in dieser Weise abgeänderte Zustandsgleichung gibt, wie die Rechnungen zeigen, einen besseren Anschluß an die Beobachtungen als die Gleichung, die Levy benutzte.
