

Die Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze

O. Tumlirz.

(Mit 1 Textfigur.)

Clausius hat zuerst gezeigt, dass der gesättigte Wasserdampf von dem vereinigten Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht,¹ indem er die Gleichung

$$\frac{1}{E} p(v-n) \frac{273}{273+t} = \frac{273 r}{(273+t)^2} \frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$$

untersuchte, welche man durch Benützung der Clapeyron'schen Gleichung erhält und in welcher E das mechanische Äquivalent der Wärme, p den Druck, v das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes, n das spezifische Volumen der Flüssigkeit, r die Verdampfungswärme und t die Temperatur nach Celsius bedeuten. Würde nämlich das genannte Gesetz gelten, dann müsste, weil $v-n$ äusserst wenig von v verschieden ist, der auf der rechten Seite der Gleichung stehende Ausdruck constant sein. Dies ist aber nicht der Fall, der Ausdruck nimmt vielmehr mit der Temperatur beständig ab. Clausius, welcher die Rechnung zwischen $+5$ und $+225^\circ$ durchführte, suchte die Resultate durch das Gesetz einer Exponentiellen wiederzugeben, indem er

$$\frac{1}{E} p(v-n) \frac{273}{273+t} = m-n e^{kt}$$

¹ Vergl. Clausius, Die mechan. Wärmetheorie, I, S. 147 flgd., 1887

setzte, wo $m = 31.549$, $n = 1.0486$, $k = 0.007138$. Aus diesem Gesetze und aus dem Verhalten des Differentialquotienten von $\frac{pv}{(pv)_0}$, in welchem $(pv)_0$ den bei 0° geltenden Werth von pv bedeutet, zog dann Clausius den Schluss, dass die Abweichungen vom Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze bei höheren Temperaturen bedeutend sind, aber mit der Temperatur sich derart ändern, dass sie um so kleiner sind, je niedriger die Temperatur ist und dass sie bei 0° C. bereits ganz vernachlässigt werden können.

Es ist Clausius nicht entgangen, dass die von ihm nach den Beobachtungsdaten berechneten Werthe unter 35° von dem Gesetze der Exponentiellen abweichen, er führte dies aber auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung von p zurück. Mir ist es nun aufgefallen, dass die Abweichungen sämmtlich nach derselben Seite stattfinden, und dass sie desto stärker sind, je tiefer die Temperatur ist. Ich habe daher die Rechnung mit Hilfe der Regnault'schen Daten von $+5^\circ$ bis -20° fortgesetzt und habe dabei gefunden, dass die Abweichungen in voller Regelmässigkeit immer grösser und grösser werden, zu je tieferen Temperaturen man fortschreitet. Es kann also der oben ausgesprochene Satz von Clausius nicht die wahre Consequenz aus den Regnault'schen Versuchsergebnissen sein und ist deshalb die Frage von neuem zu untersuchen.

Die Untersuchung wurde ein wenig anders durchgeführt. Man weiss, dass stark überhitzter Wasserdampf sich wie ein ideelles Gas verhält, also dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, dessen Ausdruck

$$pv = R(273+t)$$

ist, wo R eine Constante bedeutet. Für das specifische Gewicht des überhitzten Wasserdampfes, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, hat Gay-Lussac die Zahl 0.6235 gefunden, was mit dem Werthe 0.6220 übereinstimmt, den man auf Grund einer wohlbegründeten Theorie gewinnt, nach welcher zwei Volumina Wasserdampf aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff, genommen bei derselben Temperatur und demselben Druck, bestehen. Legen

wir diesen theoretischen Werth $0\cdot6220$ unseren Betrachtungen zu Grunde und berücksichtigen wir, dass die Constante R für Luft den Werth $29\cdot26$ hat, so wird

$$pv = 47\cdot05 (273+t)$$

die Zustandsgleichung des stark überhitzten Wasserdampfes sein.

Wir wollen nun unsere Aufgabe in der Weise lösen, dass wir fragen, in welchem Masse der Zustand des gesättigten Wasserdampfes von dieser Zustandsgleichung abweicht, d. h. wir wollen, wenn wir die Zustandsgleichung in der Form

$$\frac{pv}{47\cdot05 (273+t)} - 1 = 0 \text{ oder kurz } D = 0$$

schreiben, untersuchen, in welcher Weise die Grösse D sich für den gesättigten Wasserdampf zwischen den Temperaturen -20 und $+200^\circ$ C. verhält.

Zur Lösung dieser Aufgabe benützte ich die Tabellen, welche Herr Zeuner im Anhang des zweiten Bandes seines Werkes »Technische Thermodynamik« (1890) mit strenger Berücksichtigung der Regnault'schen Versuchsergebnisse aufgestellt hat.¹ Man ersieht nun aus der auf der folgenden Seite gegebenen Tabelle, dass die Grösse D von -20° bis zu einer zwischen 30° und 35° gelegenen Temperatur (die Interpolation ergibt $31\cdot85^\circ$) positiv, darüber hinaus aber negativ ist, und dass die Abweichungen von dem Werthe Null desto grösser sind, je mehr die Temperatur von $31\cdot85^\circ$ entfernt ist. Stellen wir die Verhältnisse graphisch dar, indem wir (vergl. die Zeichnung auf Seite 1063) die Temperaturen als Abscissen und die Werthe für D als Ordinaten auftragen (in der Zeichnung ist als Einheit für die Ordinaten $0\cdot01$ gewählt), dann erhalten wir eine Curve, welche die Abscissenaxe in dem Punkte $31\cdot85$ schneidet und sich von derselben sowohl für die höheren, als auch für die tieferen Temperaturen immer mehr entfernt. Zugleich sehen wir, dass die Curve in der Nähe von 65° einen Wendepunkt hat.

¹ Das spezifische Volumen des Wassers wurde bis 125° gleich $0\cdot0010$ gesetzt, für die höheren Temperaturen aber nach der Hirn'schen Formel berechnet.

t	$273+t$	$\frac{p}{13 \cdot 5956}$		D	$\frac{pv}{47 \cdot 05}$	Differenz
—20	253	0·927	994·78	+0·0533	266·46	
—15	258	1·400	666·59	+0·0453	269·66	3·20
—10	263	2·093	451·42	+0·0379	273·01	3·35
— 5	268	3·113	307·33	+0·0315	276·44	3·43
0	273	4·600	210·68	+0·0257	280·03	3·59
5	278	6·534	150·24	+0·0203	283·65	3·62
10	283	9·165	108·52	+0·0156	287·38	3·73
15	288	12·699	79·355	+0·0113	291·18	3·80
20	293	17·391	58·727	+0·0074	295·11	3·93
25	298	23·550	43·968	+0·0040	299·19	4·08
30	303	31·548	33·270	+0·0010	303·28	4·09
35	308	41·827	25·439	—0·0017	307·45	4·17
40	313	54·906	19·647	—0·0042	311·69	4·24
45	318	71·390	15·317	—0·0063	315·96	4·27
50	323	91·980	12·051	—0·0082	320·28	4·32
55	328	117·475	9·5632	—0·0101	324·61	4·33
60	333	148·786	7·6548	—0·0118	329·07	4·46
65	338	186·938	6·1727	—0·0135	333·41	4·34
70	343	233·082	5·0154	—0·0152	337·78	4·37
75	348	288·500	4·1038	—0·0170	342·11	4·33
80	353	354·616	3·3802	—0·0188	346·37	4·26
85	358	433·002	2·8016	—0·0208	350·53	4·16
90	363	525·392	2·3356	—0·0232	354·61	4·08
95	368	633·692	1·9578	—0·0259	358·47	3·86
100	373	760·000	1·6508	—0·0280	362·52	4·05
105	378	906·410	1·3989	—0·0307	366·37	3·85
110	383	1075·370	1·1914	—0·0334	370·20	3·83
115	388	1269·410	1·0195	—0·0362	373·92	3·72
120	393	1491·280	0·8763	—0·0392	377·60	3·68
125	398	1743·880	0·7566	—0·0421	381·25	3·65
130	403	2030·280	0·6560	—0·0453	384·84	3·59
135	408	2353·730	0·5710	—0·0484	388·33	3·49
140	413	2717·630	0·4988	—0·0517	391·69	3·36
145	418	3125·550	0·4374	—0·0550	395·03	3·34
150	423	3581·230	0·3850	—0·0585	398·39	3·36
155	428	4088·560	0·3399	—0·0619	401·55	3·16
160	433	4651·620	0·3012	—0·0655	404·83	3·28
165	438	5274·540	0·2676	—0·0690	407·84	3·01
170	443	5961·660	0·2386	—0·0726	411·02	3·18
175	448	6717·430	0·2133	—0·0763	414·01	2·99
180	453	7546·390	0·1912	—0·0798	416·90	2·89
185	458	8453·230	0·1719	—0·0835	419·86	2·96
190	463	9442·700	0·1549	—0·0873	422·69	2·83
195	468	10519·630	0·1401	—0·0912	425·69	3·00
200	473	11688·960	0·1269	—0·0951	428·42	2·73

Aus diesem Verlaufe der Werthe von D folgt nun, 1. dass der Clausius'sche Satz, nach welchem die Abweichungen von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gegen die tieferen Temperaturen hin immer kleiner und kleiner werden und bei 0° C. schon zu vernachlässigen sind, unrichtig ist, und

2. dass der gesättigte Wasserdampf die Zustandsgleichung stark überhitzter Wasserdämpfe nur bei 31.85° C. erfüllt, dagegen von dieser Zustandsgleichung sowohl für höhere, als

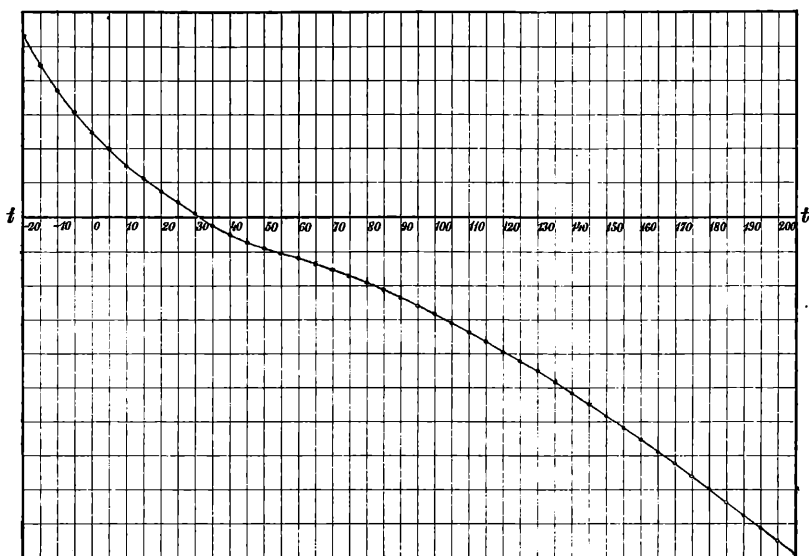


Fig. 1.

auch für tiefere Temperaturen in einem umso stärkeren Masse abweicht, je mehr die Temperatur von 31.85° C. verschieden ist.

Wenn der gesättigte Wasserdampf von 31.85° C. die Zustandsgleichung stark überhitzter Wasserdämpfe erfüllt, so folgt daraus noch nicht, dass auch seine Zustandsänderungen nach diesem Gesetze erfolgen. Und in der That werden wir sofort sehen, dass die Zustandsänderungen diesem Gesetze nicht gehorchen.

Die sechste Spalte unserer Tabelle enthält die Werthe für

$$\frac{pv}{47.05}.$$

Für einen stark überhitzten Wasserdampf ist

$$\frac{pv}{47 \cdot 05} = 273 + t.$$

Nimmt für einen solchen Dampf die Temperatur immer in Intervallen von 5° zu, dann nimmt die Grösse $\frac{pv}{47 \cdot 05}$ für jedes Intervall um den constanten Betrag 5 zu. Die letzte Spalte unserer Tabelle zeigt nun aber, dass, wenn die Temperatur für die gesättigten Wasserdämpfe in Intervallen von 5° zunimmt, die Zunahme der Grösse $\frac{pv}{47 \cdot 05}$ stets kleiner als 5 ist. Die Zunahme ist ferner nicht constant, sondern bei 60° ein Maximum.

Die physikalische Deutung dieser Verhältnisse ist sehr einfach. Erhöhen wir die Temperatur t des gesättigten Wasserdampfes auf $t+5$ und erhöhen wir gleichzeitig den Druck so, dass der Wasserdampf gesättigt bleibt, dann wird das Volumen stets in einem weit stärkeren Masse vermindert, als es dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechen würde. Diese Abweichung von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ist bei 60° am kleinsten und wird sowohl für höhere, als auch für tiefere Temperaturen umso grösser, je mehr die Temperatur von 60° entfernt ist.

Fassen wir die letztere Eigenschaft mit dem Verhalten des gesättigten Wasserdampfes zur Zustandsgleichung der stark überhitzten Wasserdämpfe zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass die Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze zwischen 31.85° und 60° C. am kleinsten ist, und dass sie desto grösser wird, je mehr wir von diesem Temperaturgebiete zu den höheren oder tieferen Temperaturen fortschreiten. Dieser Schluss ist die strenge Consequenz aus den Regnault'schen Versuchsergebnissen.

Schliesslich möge noch auf eine Folgerung aufmerksam gemacht werden. Die Grössen p, v, t erfüllen für den gesättigten Wasserdampf die Gleichung

$$pv = 47 \cdot 05(273 + t)(1 + D),$$

während für die Luft die Zustandsgleichung

$$p'v' = 29 \cdot 26 (273 + t')$$

gilt. Ist $p' = p$ und $t' = t$, dann wird

$$\frac{v'}{v} = \frac{29 \cdot 26}{47 \cdot 05 (1 + D)} = \frac{0 \cdot 6220}{1 + D}$$

Dies ist der Ausdruck für die Dichte des gesättigten Wasserdampfes bezogen auf Luft von gleicher Spannung und gleicher Temperatur. Aus diesem Ausdrucke folgt nun, dass, wenn $t > 31.85$, also D negativ ist, die Dichte stets grösser als 0.6220 ist, dass aber, wenn $t < 31.85$, also D positiv ist, die Dichte stets kleiner als 0.6220 ist.

Dass die Dichte unter den theoretischen Werth sinken kann, ist eine im höchsten Grade auffallende Erscheinung, welche längst bekannt ist und bisher immer auf Ungenauigkeiten oder Versuchsfehler zurückgeführt wurde. Der erste, welcher auf diesen Umstand aufmerksam machte, war meines Wissens Herwig.¹ Derselbe war der Ansicht, dass daran »die wenig scharfe Genauigkeit der Zahlen zu erkennen sei, welche die mechanische Wärmetheorie in umständlicher Weise aus Beobachtungsdaten ableitet, deren Zuverlässigkeitsgrenzen nicht immer die engsten sind«. Was die Clapeyron'sche Gleichung anbelangt, so ist an ihrer Genauigkeit wohl nicht zu zweifeln, fraglich ist nur, ob die oben angegebenen Werthe für die Spannkraft des Dampfes und die Verdampfungswärme des Wassers richtig sind. Nun zeigen aber die Regnault'schen Spannkraftbestimmungen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit jenen von Magnus, so dass sie als ganz zuverlässig angesehen werden können; somit bleiben nur noch Bedenken in Bezug auf die Regnault'schen Werthe der Verdampfungswärme bei den niedrigeren Temperaturen übrig. Solche Bedenken hat auch H. Winkelmann² geltend gemacht, indem er aus der Art, wie Regnault bei seinen Versuchen zwischen -2° und $+16^{\circ}$ C. die Temperatur bestimmte, den Schluss

¹ Herwig, Pogg. Ann., 137, S. 616, 1869.

Winkelmann, Wied. Ann., 9, S. 208, 1880.

Für einen stark überhitzten Wasserdampf ist

$$\frac{pv}{47 \cdot 05} = 273 + t.$$

Nimmt für einen solchen Dampf die Temperatur immer in Intervallen von 5° zu, dann nimmt die Grösse $\frac{pv}{47 \cdot 05}$ für jedes Intervall um den constanten Betrag 5 zu. Die letzte Spalte unserer Tabelle zeigt nun aber, dass, wenn die Temperatur für die gesättigten Wasserdämpfe in Intervallen von 5° zunimmt, die Zunahme der Grösse $\frac{pv}{47 \cdot 05}$ stets kleiner als 5 ist. Die Zunahme ist ferner nicht constant, sondern bei 60° ein Maximum.

Die physikalische Deutung dieser Verhältnisse ist sehr einfach. Erhöhen wir die Temperatur t des gesättigten Wasserdampfes auf $t+5$ und erhöhen wir gleichzeitig den Druck so, dass der Wasserdampf gesättigt bleibt, dann wird das Volumen stets in einem weit stärkeren Masse vermindert, als es dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechen würde. Diese Abweichung von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ist bei 60° am kleinsten und wird sowohl für höhere, als auch für tiefere Temperaturen umso grösser, je mehr die Temperatur von 60° entfernt ist.

Fassen wir die letztere Eigenschaft mit dem Verhalten des gesättigten Wasserdampfes zur Zustandsgleichung der stark überhitzten Wasserdämpfe zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass die Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze zwischen $31 \cdot 85^\circ$ und 60° C. am kleinsten ist, und dass sie desto grösser wird, je mehr wir von diesem Temperaturgebiete zu den höheren oder tieferen Temperaturen fortschreiten. Dieser Schluss ist die strenge Consequenz aus den Regnault'schen Versuchsergebnissen.

Schliesslich möge noch auf eine Folgerung aufmerksam gemacht werden. Die Grössen p, v, t erfüllen für den gesättigten Wasserdampf die Gleichung

$$pv = 47 \cdot 05(273 + t)(1 + D),$$

während für die Luft die Zustandsgleichung

$$p'v' = 29 \cdot 26 (273 + t')$$

gilt. Ist $p' = p$ und $t' = t$, dann wird

$$\frac{v'}{v} = \frac{29 \cdot 26}{47 \cdot 05 (1 + D)} = \frac{0 \cdot 6220}{1 + D}$$

Dies ist der Ausdruck für die Dichte des gesättigten Wasserdampfes bezogen auf Luft von gleicher Spannung und gleicher Temperatur. Aus diesem Ausdrucke folgt nun, dass, wenn $t > 31 \cdot 85$, also D negativ ist, die Dichte stets grösser als $0 \cdot 6220$ ist, dass aber, wenn $t < 31 \cdot 85$, also D positiv ist, die Dichte stets kleiner als $0 \cdot 6220$ ist.

Dass die Dichte unter den theoretischen Werth sinken kann, ist eine im höchsten Grade auffallende Erscheinung, welche längst bekannt ist und bisher immer auf Ungenauigkeiten oder Versuchsfehler zurückgeführt wurde. Der erste, welcher auf diesen Umstand aufmerksam machte, war meines Wissens Herwig.¹ Derselbe war der Ansicht, dass daran »die wenig scharfe Genauigkeit der Zahlen zu erkennen sei, welche die mechanische Wärmetheorie in umständlicher Weise aus Beobachtungsdaten ableitet, deren Zuverlässigkeitsgrenzen nicht immer die engsten sind«. Was die Clapeyron'sche Gleichung anbelangt, so ist an ihrer Genauigkeit wohl nicht zu zweifeln, fraglich ist nur, ob die oben angegebenen Werthe für die Spannkraft des Dampfes und die Verdampfungswärme des Wassers richtig sind. Nun zeigen aber die Regnault'schen Spannkraftbestimmungen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit jenen von Magnus, so dass sie als ganz zuverlässig angesehen werden können; somit bleiben nur noch Bedenken in Bezug auf die Regnault'schen Werthe der Verdampfungswärme bei den niedrigeren Temperaturen übrig. Solche Bedenken hat auch H. Winkelmann² geltend gemacht, indem er aus der Art, wie Regnault bei seinen Versuchen zwischen -2° und $+16^\circ$ C. die Temperatur bestimmte, den Schluss

¹ Herwig, Pogg. Ann., 137, S. 616, 1869.

Winkelmann, Wied. Ann., 9, S. 208, 1880.

zog, dass die Regnault'schen Werthe der Gesamtwärme in den niedrigen Temperaturen jedenfalls zu gross ausgefallen sind. Ob aber die Fehler wirklich so bedeutend sind, kann man aus der folgenden Vergleichung ersehen. H. Dieterici¹ fand nämlich für die Verdampfungswärme des Wassers bei der Verdampfungstemperatur 0° die Zahl 596·8 Cal., wobei als Wärmeeinheit die mittlere Calorie, d. i. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser von 0° auf 100° erwärmt, zu Grunde lag. Ferner fand H. Dieterici² für das Arbeitsäquivalent der Wärme in absolutem Masssystem (*g, cm, sec.*) und bezogen auf dieselbe Wärmeeinheit die Zahl $424 \cdot 36 \times 10^5$. Diese Zahl muss, wie H. Winkelmann³ zeigte, etwas corrigirt werden, so dass sie $423 \cdot 2 \times 10^5$ lautet. Dividirt man diese Zahl durch $9 \cdot 806 \times 10^4$, so erhält man für das Arbeitsäquivalent 431·6 Gramm-Meter. Da wir als Masseneinheit das Kilogramm eingeführt haben, so gilt für unsere Rechnungen die Zahl 431·6 Kilogramm-Meter. Demnach ist der Arbeitswerth der von H. Dieterici bestimmten Verdampfungswärme gleich

$$596 \cdot 8 \times 431 \cdot 6 = 257578 \cdot 88 \text{ Kilogramm-Meter.}$$

Der Regnault'sche Werth der Verdampfungswärme bei 0° C. ist 606·5, wobei als Wärmeeinheit jene Wärme gilt, welche ein Gramm Wasser von 15° um einen Grad erwärmt. Da H. Zeuner bei der Aufstellung seiner Tabelle als Arbeitsäquivalent der Wärme die Zahl 424 Kilogramm-Meter annahm, so erhalten wir für den Arbeitswerth der Regnault'schen Verdampfungswärme bei 0° C. die Zahl

$$606 \cdot 5 \times 424 = 257156 \cdot 0 \text{ Kilogramm-Meter.}$$

Der Unterschied der beiden Zahlen beträgt nur 0 16%, d. h. wir können beide Bestimmungen als übereinstimmend ansehen.

Aus diesen Betrachtungen würde also folgen, dass das Sinken der Dichte unter den theoretischen Werth keinem Ver-

Dieterici, Wied. Ann., 37, S. 494, 1889.

Dieterici, Wied. Ann., 33, S. 417, 1888.

Winkelmann, Handbuch der Physik, II, S. 336, 1896.

suchsfehler zuzuschreiben ist. Nun müssen wir aber noch eine andere von H. Dieterici ausgeführte sehr wichtige Messung heranziehen. H. Dieterici hat¹ das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei 0° C. bestimmt und dafür die Zahl 204·68 gefunden. Nach der Zeuner'schen Tabelle beträgt diese Zahl 210·68. Setzen wir nach Regnault den Druck des gesättigten Wasserdampfes bei 0° C. gleich 4·60 *mm* Quecksilber, so ist die oben betrachtete Grösse *D* für den Dieterici'schen Werth gleich $-0\cdot0034$, dagegen für den Zeuner'schen Werth gleich $+0\cdot0257$. Aus dem ersteren Werth von *D* ist zu schliessen, dass der gesättigte Dampf von 0° für welchen H. Dieterici das specifische Volumen bestimmte, die Zustandsgleichung des stark überhitzten Wasserdampfes schon nahezu ganz erfüllt oder, anders ausgedrückt, sich wie ein ideelles Gas verhält. Um nun diesen Widerspruch mit den Folgerungen aus den Regnault'schen Versuchsergebnissen richtig beurtheilen zu können, wollen wir erwägen, dass die oben betrachtete Curve in der Nähe von 65° eine Wendetangente hat, dass also der Umstand, welcher das Sinken der Dichte unter den theoretischen Werth bedingt, seine Wirkung in der Nähe von 65° beginnt und dass seine Wirkung mit abnehmender Temperatur in regelmässiger Weise zunimmt. Ferner wollen wir erwägen, dass das Sinken der berechneten Dichte unter den theoretischen Werth bei den niedrigeren Temperaturen nicht nur beim Wasserdampf vorkommt, sondern auch bei den Dämpfen von Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ja es bleibt beim Alkoholdampf die berechnete Dichte bis 80° C. unter dem theoretischen Werthe. Alle diese Erwägungen haben mich zu der Ansicht geführt, dass der Grund des Sinkens der berechneten Dichte unter den theoretischen Werth in einer bisher unbeachteten Eigenschaft der sich entwickelnden Dämpfe zu suchen ist. Über diese Eigenschaft habe ich mir die folgende Ansicht gebildet: In der Chemie ist eine eigenthümliche Erscheinung längst bekannt, welche man mit dem Namen »Entstehungszustand« oder »Status nascendi« bezeichnet hat. Wird nämlich ein Element aus einer zusammengesetzten Molekel gasförmig

¹ Dieterici, Wied. Ann., 38, S. 1, 1889.

abgeschieden, dann kann es im Augenblicke seines Freiwerdens Umsetzungen bewirken, die es im freien, gasförmigen Zustande nicht hervorrufen kann, und man erklärt diese Erscheinung dadurch, dass die Atome im ersten Augenblick isolirt sind, aber sich, wenn andersartige Stoffe, mit denen sie sich verbinden können, nicht zugegen sind, wieder mit Atomen ihrer eigenen Art zu Molekeln vereinigen. Meine Ansicht ist nun die, dass wenn Wasser oder eine der anderen oben genannten Flüssigkeiten bei tieferen Temperaturen siedet, die Dämpfe in statu nascendi zum Theil dissociirt sind und dass diese Dissociation, wenn der Dampf unter demselben Druck und bei derselben Temperatur sich selbst überlassen bleibt, von selbst verschwindet. In dieser Dissociation muss ein Theil der Verdampfungswärme stecken. Geht die Dissociation zurück, dann muss diese Wärme wieder frei werden. Ferner muss, wenn die Dissociation zurückgeht, auch das specifische Volumen kleiner werden. Das specifische Volumen, welches H. Dieterici bestimmt hat, wäre demnach jenes Volumen, welches der gesättigte Wasserdampf bei 0° nach dem Verschwinden der Dissociation besitzt, und es würde ferner daraus folgen, dass der gesättigte Wasserdampf, der frei von jeder Dissociation ist, bei den niedrigeren Temperaturen als ein ideelles Gas angesehen werden kann.

Durch die oben entwickelte Ansicht erklärt sich auch ein Widerspruch, auf welchen Kirchhoff zuerst aufmerksam gemacht hat. Betrachten wir nämlich den gesättigten Dampf bei den Temperaturen t_1 und t_2 und bezeichnen wir mit $p_1, v_1, w_1, \rho_1, U_1$ und $p_2, v_2, w_2, \rho_2, U_2$ die entsprechenden Drucke, die specifischen Volumina des Dampfes, die specifischen Volumina der Flüssigkeit, die Verdampfungswärmen und die Energien des Dampfes, so besteht die Gleichung

$$U_2 - U_1 = \int_{t_1}^{t_2} \left(C - p \frac{dw}{dt} \right) dt + \\ + \rho_2 - \rho_1 - p_2(v_2 - w_2) + p_1(v_1 - w_1). \quad (1)$$

Hierin bedeutet noch C die specifische Wärme der Flüssigkeit. Die Grössen sind sämmtlich in mechanischem Masse

ausgedrückt. Wenden wir diese Gleichung auf den Wasserdampf an, dann können wir $\frac{dw}{dt} = 0$ und nach Regnault

$$C + \frac{d\rho}{dt} = 424 \times 0.305$$

setzen, so dass die Gleichung die Form erhält:

$$U_2 - U_1 = 424 \times 0.305 (t_2 - t_1) - p_2(v_2 - w_2) + p_1(v_1 - w_1). \quad (2)$$

Bei den tieferen Temperaturen können wir w_1 und w_2 gegen v_1 und v_2 vernachlässigen. Betrachten wir bei diesen Temperaturen den Wasserdampf als ein ideelles Gas, dann können wir

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = 47.05 (t_2 - t_1)$$

setzen und erhalten

$$U_2 - U_1 = 424 \left(0.305 - \frac{47.05}{424} \right) (t_2 - t_1). \quad (3)$$

Nun gilt aber für ein ideelles Gas auch die Gleichung

$$U_2 - U_1 = 424 \cdot c_v (t_2 - t_1), \quad (4)$$

wo c_v die spezifische Wärme bei constantem Volumen, ausgedrückt in gewöhnlichem Wärmemass, bedeutet. Es folgt also daraus, dass

$$c_v = 0.305 - \frac{47.05}{424}$$

ist, und daraus wieder, dass die spezifische Wärme bei constantem Druck, ausgedrückt in gewöhnlichem Wärmemass, gleich

$$0.305$$

ist. Vergleichen wir aber diese Zahl mit dem Werthe 0.4805, welchen Regnault für die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei dem constanten Druck einer Atmosphäre zwischen den Temperaturgrenzen 128° und 217° C. erhalten hat, so finden wir eine so grosse Abweichung, dass wir den Grund

der Abweichung nicht mehr in Versuchsfehlern suchen können. Unsere Ansicht erklärt den Widerspruch sehr einfach. Nach derselben gilt die Gleichung 2) für den Dampf im Zustande der Entwicklung, die Gleichung 4) aber für den Dampf nach verschwundener Dissociation, mit anderen Worten, die beiden Gleichungen beziehen sich auf verschiedene Zustände.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [105_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Tumlirz Otto

Artikel/Article: [Die Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze 1059-1070](#)