

**Thermodynamische Behandlung
einiger Eigenschaften des Wassers und des
Wasserdampfes**

Von

Dr. Herbert Levy



Berlin
Verlag von Julius Springer
1910

ISBN-13: 978-3-642-47228-2 e-ISBN-13: 978-3-642-47598-6
DOI: 10.1007/978-3-642-47598-6

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1910

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung	7
2. Die Zustandsgleichung des Wasserdampfes	9
3. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes	12
4. Kritische Zusammenfassung der früheren Untersuchungen der spezifischen Wärme des Wasserdampfes	17
5. Sättigungsdruck der Verdampfungswärme	18
6. Tabellen	25
7. Zusammenfassung der Ergebnisse	27

§ 1. Einleitung.

Bereits aus den Arbeiten Regnaults¹⁾ ging es unzweifelhaft hervor, daß der Wasserdampf wesentliche Abweichungen in seinen thermischen Eigenschaften von denen der idealen Gase zeigt. Aber erst in den letzten Jahren ist es durch ein umfangreiches Beobachtungsmaterial gelungen, völlige Klarheit über diese Eigenschaften des Wasserdampfes zu erlangen. In ganz hervorragendem Maße hat sich daran bezüglich des gesättigten Dampfes die Physikalisch-Technische Reichsanstalt besonders mit den Arbeiten von Holborn und Henning beteiligt, während Knoblauch, Linde und Klebe²⁾, sowie Knoblauch und Jakob³⁾ im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule zu München den überhitzten Dampf in äußerst umfangreicher Weise untersucht haben.

Der Ausgangspunkt für die thermodynamischen Beziehungen des Wasserdampfes ist die Zustandsgleichung. Aber schon hierbei zeigt es sich, wie ungenau noch die Vorstellungen bezüglich des Wasserdampfes bis vor kurzer Zeit gewesen sind. Aus den Regnaultschen Messungen entwickelte Zeuner⁴⁾ eine Zustandsgleichung von der Form

$$PV = RT - CP^{1/4}.$$

Da für ideale Gase die Gleichung

$$PV = RT$$

gilt, so wird durch das Glied $CP^{1/4}$ die Abweichung vom idealen Gaszustande korrigiert.

¹⁾ V. Regnault, Mémoires de l'Académie Royal de l'Institut de France **21**, 1847.

²⁾ Mitt. üb. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ing.-Wesens, Heft 21.

³⁾ Dasselbst, Heft 35, 36.

⁴⁾ Zeuner, Technische Thermodynamik, Bd. 2.

Aus den direkten Messungen des spezifischen Volumens von Battelli¹⁾ hat Tumlriz²⁾ eine Zustandsgleichung von der noch einfacheren Form

$$PV = RT - CP$$

abgeleitet. Das Korrektionsglied ist also CP .

Sowohl die Zustandsgleichung von Zeuner wie diejenige von Tumlriz räumen nur dem Druck, nicht aber auch der Temperatur einen Einfluß auf die Abweichung vom idealen Gaszustande ein.

Nun wies R. Linde³⁾ auf Grund der Messung von Knoblauch, Linde und Klebe (l. c.) nach, daß die Zustandsgleichung des Wasserdampfes die Form besitzen muß:

$$PV = RT + F,$$

wobei F eine Funktion von zweien der drei Variablen P , V und T ist, und welche für $P = 0$ verschwindet.

Rein thermodynamisch ist der Wasserdampf bisher nur in der van der Waalsschen Zustandsgleichung behandelt worden. Aber auch hierbei kommt namentlich der Einfluß der Temperatur nicht in ausreichender Weise zur Geltung.

Durch Veränderung der van der Waalsschen Gleichung

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

in der Weise, daß bei genügender Entfernung vom kritischen Punkt die Volumenkorrektion b vernachlässigt wurde, gelangte Reinganum⁴⁾, indem er a als Funktion der Temperatur setzte, zu der Gleichung

$$BT = \left(p + \frac{f(T)}{v^2}\right)v = pv + \frac{f(T)}{v}.$$

Wir sehen, daß diese Gleichung der Form nach den Münchener Beobachtungen entspricht. In der Tat ist sie nach einigen Umformungen von R. Linde für die Zustandsgleichung des Wasserdampfes benutzt worden. Linde kommt schließlich zu der Gleichung

¹⁾ Memorie della reale academia di Torino. Ser. II, 40.

²⁾ Sitzungsber. d. K. K. Akademie d. Wiss., math.-naturwiss. Kl. Wien II a, S. 1058, 1899.

³⁾ Mitt. üb. Forschungsarb. 21, 57. 1905.

⁴⁾ Ann. d. Phys. (4) 6, 533. 1901.

$$pv = BT - p(1 - ap) \left[C \left(\frac{373}{T} \right)^3 - D \right]$$

und setzt

$$B = 47,10 \quad a = 0,000002 \quad C = 0,031 \quad D = 0,0052 .$$

Diese Gleichung paßt sich den Beobachtungen gut an; dennoch werden wir sehen, daß wir unter Zugrundelegung einer anderen Auffassung in viel zwangloserer Weise zu einer Zustandsgleichung gelangen, welche die vorliegenden Messungen in einwandfreier Weise wiedergibt. Die zugrundeliegende Hypothese läßt sich aber überdies noch zur Berechnung des Sättigungsdruckes, der Verdampfungswärme, vor allem aber der spezifischen Wärme verwenden.

Noch bis vor kürzester Zeit herrschte nämlich über das Verhalten der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfes völlige Unklarheit, indem sowohl der Einfluß der Temperatur, wie der des Druckes verkannt wurde. Nun haben die Messungen Knoblauchs und Jakobs (l. c.) ein ganz eigenartiges Abhängigkeitsverhältnis der spezifischen Wärme ergeben, für welches die Beobachter selber nur eine recht gezwungene Erklärung fanden, die wegen ihrer Kompliziertheit zu einer mathematischen Formulierung nicht zu verwenden war. Die der hier vorgeschlagenen Form der Zustandsgleichung zugrundeliegende Hypothese gibt dagegen die beobachtete Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Druck und Temperatur ungezwungen wieder und läßt sich in entsprechend einfacher Weise zur thermodynamischen Berechnung verwenden.

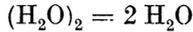
§ 2. Aufstellung der Zustandsgleichung des Wasserdampfes.

Um die Abweichungen des Wasserdampfes von den Gasgesetzen zu erklären, hat der Verfasser eine Auffassung zugrunde gelegt, die bereits mehrfach von Nernst¹⁾ zum Ausdruck gebracht worden ist. Nernst nimmt nämlich an, daß der Wasserdampf

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 135. 1891; Theoret. Chemie, 4. Aufl., S. 62. 1903; Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **11**, 313. 1909. Ergänzt ebenda **12**, 565. 1910.

Der Versuch von Bose (Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 269. 1908), die gleiche Auffassung rechnerisch zu verwerfen, führte infolge der Benutzung ungeeigneten Beobachtungsmaterials zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Doppelmoleküle bildet, also ein dissoziierendes Gas, entsprechend der Gleichung



ist. An der oben zitierten Stelle führt Nernst auch den Nachweis, daß Wasser, in Äther gelöst, Doppelmoleküle bildet, was unsere Annahme noch wahrscheinlicher macht.

Der Einfluß der Polymerisation auf den Zustand ist für andere Gase bereits mit Erfolg rechnerisch untersucht worden. Für Stickstoffdioxid ist der entsprechende Nachweis von E. und L. Natanson¹⁾ in gutem Einklang mit den Beobachtungen geführt. Auch bei der vor kurzer Zeit von Pier²⁾ am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin angestellten Untersuchung über Chlor hat sich die gleiche Hypothese als äußerst nützlich erwiesen.

Der Verfasser hat nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst die ausführliche Untersuchung der thermischen Eigenschaften des Wasserdampfes unter Zugrundelegung dieser Annahme unternommen, deren Ergebnisse er bereits als kurze Notiz veröffentlicht hat³⁾.

Für Gase, die bei der Dissoziation zwei gleichartige Bestandteile bilden, die also entsprechend der Gleichung

$$M_2 = 2 M$$

dissoziieren, haben wir folgende Beziehungen:

Bezeichnen wir die wirkliche Dampfdichte mit Δ und diejenige des völlig assoziierten Gases mit δ , so gilt für den Dissoziationsgrad γ

$$\gamma = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}. \quad (1)$$

Aus der Gleichung der Reaktionsisochore folgt

$$\ln \frac{\delta \gamma^2 P}{(1 - \gamma^3) T} = - \frac{Q}{RT} + B. \quad (2)$$

Die Gl. (1) und (2) ergeben

$$\ln \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{(2\Delta - \delta) T} = - \frac{Q}{RT} + B. \quad (3)$$

¹⁾ Ann. de Phys. **24**, 454. 1885; **27**, 606. 1886.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie **62**, 385—419. 1908.

³⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellschaft **11**. 1909 und dieselben Verhandl. **12**, 1910 als Nachtrag zu der dort erschienenen Arbeit von Nernst.

Wenn wir für die Gaskonstante $R = 1,985$ setzen und die Gl. (2) und (3) für die dekadischen Logarithmen umrechnen, erhalten wir die Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \log \frac{\delta \gamma^2}{1 - \gamma^2} \quad (2a) \\ \log \frac{(\delta - A)^2}{2A - \delta} \quad (3a) \end{array} \right\} = -\frac{Q}{4,571 T} + B' + \log \frac{T}{P}.$$

Q ist die Wärmetönung bei der Dissoziation eines Mols, entsprechend der Gleichung

$$M_2 = 2 M \dots Q.$$

Für Wasserdampf finden wir nun, wenn P den Druck in Atmosphären und T die Temperatur in absoluter Zählung bedeutet:

$$Q = 2519 \quad B' = 0,1384;$$

δ ist gleich 1,2432 zu setzen.

Wir erhalten dann die Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \log \frac{\delta \gamma^2}{1 - \gamma^2} \quad (2b) \\ \log \frac{(\delta - A)^2}{2A - \delta} \quad (3b) \end{array} \right\} = -\frac{551,04}{T} + 0,1384 + \log \frac{P}{T}.$$

A priori darf allerdings Q nicht ohne weiteres als konstant angenommen werden. Die Wärmetönung kann sehr wohl eine Funktion der Temperatur sein. Der weitere Verlauf der Rechnung hat indes ergeben, daß der Temperaturkoeffizient für Q vernachlässigt werden kann.

Mit Hilfe von (2b) läßt sich auch eine andere Form der Zustandsgleichung verwenden. Es gilt nämlich auch die Gleichung

$$PV = RT(1 + \gamma). \quad (4)$$

Natürlich ist hier für R nicht der kalorimetrische Wert, sondern der ursprüngliche Wert $R = 0,08207$ zu setzen.

Schreibt man die Gl. (4) in der Form

$$PV = RT + RT \gamma,$$

so fällt sofort die Übereinstimmung mit der aus den Beobachtungen von Knoblauch, Linde und Klebe abgeleiteten Gleichung

$$PV = RT + F$$

mit den bekannten Bedingungen für F (vgl. S. 7) auf.

Daß die Gl. (3b) den Beobachtungen genügt, geht aus folgender Tabelle für die Dichten des gesättigten Wasserdampfes hervor, und zwar sind zum Vergleich die Messungen von Knoblauch, Linde und Klebe aus dem Münchener Laboratorium (M), sowie die nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (R) von Henning veröffentlichten Werte herangezogen.

Tabelle 1.

$t^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{ber.}}$	$\Delta_{\text{beob.}}$	Beobachter	Differenz in Proz.
100	0,6325	0,6317	R	+ 0,12
110	0,6350	0,6342	R	— 0,12
120	0,6385	0,6378	R	— 0,11
130	0,6418	0,6418	R	+ 0,00
140	0,6458	0,6463	R	+ 0,07
150	0,6501	0,6509	M	+ 0,12
160	0,6548	0,6546	M	— 0,03
170	0,6599	0,6608	M	— 0,14
180	0,6652	0,6667	M	— 0,23

Die Abweichungen der nach Formel (3b) berechneten Werte von den beobachteten überschreiten nirgends die Grenzen der Beobachtungsfehler.

§ 3. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes.

Eine weitere Stütze für die Richtigkeit unserer Zustandsgleichung und die Anwendbarkeit der ihr zugrunde liegenden Hypothese findet sich in der folgenden Berechnung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes.

Es ist bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, daß in noch viel höherem Maße als bezüglich der Zustandsgleichung über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wasserdampfes von Druck und Temperatur noch bis vor kurzem die größte Unsicherheit herrschte. Allerdings ist die experimentelle Bestimmung dieser Abhängigkeit mit den größten Schwierigkeiten verbunden. Innerhalb des hier zu untersuchenden Gebietes (bis 500°) waren lange Zeit die Messungen von Regnault¹⁾ allein maßgebend. Regnault hat aber weder bezüglich des Einflusses der Temperatur, noch bezüglich des Druckes Angaben gemacht. Erst

¹⁾ Mem. de l'Acad. des Science **26**, 167. 1862.

die Explosionsversuche von Mallard und Le Chatelier¹⁾, welche bei hohen Temperaturen arbeiteten, ließen deutlich ein Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur erkennen. Die thermodynamischen Untersuchungen von R. Linde (l. c.), sowie die Arbeiten von H. L. Callendar²⁾, außerdem die experimentellen Messungen von H. Lorenz³⁾ ließen prinzipiell die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck hervortreten; insbesondere wurde in der Nähe der Sättigung ein starkes Ansteigen der spezifischen Wärme mit dem Druck konstatiert, in demselben Gebiet aber eine Abnahme mit der Temperatur wahrgenommen. Ein völlig klares Bild über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme wurde aber erst durch die in ganz hervorragend umfangreichem Maße unternommenen Messungen von Knoblauch und Jakob (l. c.) gegeben.

Mit Benutzung unserer Zustandsgleichung können wir eine Gleichung für die spezifische Wärme entwickeln und kommen dabei zu Ergebnissen, die in vollkommenem Einklang mit den Münchener Beobachtungen stehen.

Wir gehen davon aus, daß die spezifische Wärme des idealen Wasserdampfes, d. h. desjenigen, welcher der Formel H_2O oder $(\text{H}_2\text{O})_2$ entspricht, wie alle mehratomigen Gase eine Funktion der Temperatur ist, vom Drucke aber als ideales Gas unabhängig ist. Dagegen macht sich der Einfluß von Druck und Temperatur auf die spezifische Wärme des realen Wasserdampfes bei konstantem Druck einerseits infolge der zur Dissoziation verbrauchten Wärme, andererseits zur Überwindung des konstanten Druckes des dissoziierenden Gases geltend.

Unter Zugrundelegung des Doppelmoleküls kommen wir für die Molekularwärme des Wasserdampfes zu folgender einfachen Ableitung.

Die Molekularwärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck setzt sich zusammen:

1. aus der Molekularwärme bei konstantem Volumen des dissoziierten Teiles des Gases;
2. aus der Molekularwärme bei konstantem Volumen des nicht dissoziierten Teiles des Gases;

¹⁾ Ann. des Mines (8) **4**, 526. 1883.

²⁾ Proc. Roy. Soc. of London **67**, 266. 1901.

³⁾ Mitt. üb. Forschungsarb. Heft 21, S. 93. 1905.

3. aus der Wärme, die der Arbeit äquivalent ist, welche bei der Temperaturerhöhung bei konstantem Druck geleistet wird;

4. aus der Wärme, welche bei der Dissoziation verbraucht wird.

Unter der Annahme¹⁾, daß die Molekularwärme des unimolekularen (idealen) Wasserdampfes halb so groß ist wie diejenige des bimolekularen, erhalten wir

$$C_{p, \text{real}}^{(\text{H}_2\text{O})_2} = C_{p, \text{ideal}}^{(\text{H}_2\text{O})_2} + AP \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + Q \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p ; \quad (5)$$

A ist dabei die der Arbeit äquivalente Wärme bei der Ausdehnung um einen Liter bei Atmosphärendruck gleich 24,25 cal. V ist das Molekularvolumen. Aus der Zustandsgleichung für dissoziierende Gase

$$PV = RT(1 + \gamma) \quad (4)$$

folgt durch Differenziation

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R \left[(1 + \gamma) + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (6)$$

Da für R im kalorimetrischen Maßsystem RA zu setzen ist, so wird

$$AP \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R \left[(1 + \gamma) + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (7)$$

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$ läßt sich in folgender Weise berechnen:

Wir hatten die Gleichung

$$\ln \frac{\partial \gamma^2 P}{(1 - \gamma^2) T} = - \frac{Q}{RT} + \text{const.} \quad (2)$$

Durch Differenziation erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma(1 - \gamma^2) \left(\frac{Q}{R} + T \right)}{2 T^2}, \quad (8)$$

durch Einsetzen der gefundenen Werte in die Gl. (5) erhalten wir als Gleichung für die Molekularwärme eines im binären Dissoziationszustande befindlichen Gases

¹⁾ Wir können uns mit dieser annähernd gültigen Annahme begnügen, weil die Molekularwärme des Doppelmoleküls wegen ihrer stets nur kleinen Konzentration von geringem Einfluß ist.

$$C_{p \text{ real}}^{(\text{H}_2\text{O})_2} = C_{v \text{ ideal}}^{(\text{H}_2\text{O})_2} + R(1 + \gamma) + R \left\{ \begin{aligned} & \left[(1 - \gamma^2) \frac{\gamma}{2} \frac{\frac{Q}{R} + T}{T} \right] \\ & + \frac{Q}{T} \left[(1 - \gamma^2) \frac{\gamma}{2} \frac{\frac{Q}{R} + T}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Zur Berechnung von $C_{p \text{ real}}$ für Wasserdampf sind alle Größen der Gleichung bekannt bis auf $C_{v \text{ ideal}}$. Wir wissen, daß $C_{v \text{ ideal}}$ bei den mehratomigen Gasen eine Funktion der Temperatur ist. Es hat sich gezeigt, daß eine lineare Funktion $C_{v \text{ ideal}}$ in dem hier untersuchten Gebiet ausreichend genau wiedergibt. Die Werte von $C_{v \text{ ideal}}$ wurden nämlich durch eine graphische Interpolation gefunden, indem drei bekannte Werte derselben benutzt wurden, nämlich bei 450° , 270° und 50°C . Die ersten beiden Werte wurden aus zuverlässig erachteten Beobachtungen von $C_{p \text{ real}}$, so namentlich nach den Messungen der spezifischen Wärme des Wasserdampfes von Holborn und Henning¹⁾, unter Benutzung der obigen Formel für $C_{p \text{ real}}$, berechnet. Der dritte Wert, bei 50° , ist der Arbeit von Nernst²⁾ über die Verdampfungswärme des Wassers entnommen. Für ideale Gase, also auch für völlig dissoziierten Wasserdampf, ist nämlich, wenn λ die molekulare Verdampfungswärme ist,

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C.$$

Nun berechnete Nernst für λ zwischen 0° und 100°

$$\lambda = 13\,512 - 10,089 T,$$

also

$$\frac{d\lambda}{dT} = -10,089 = C_p - C.$$

Für C wurde 18,0 gesetzt, dann ergab sich für die mittlere Molekularwärme des Wasserdampfes von $0-100^\circ$, also ausreichend genau für die wirkliche Molekularwärme bei 50°

$$C_p = 7,91.$$

Dieser Wert fällt praktisch mit $\frac{5}{2} R = 7,94$ zusammen.

Da wir hier die Werte auf das Doppelmol beziehen wollen, ergeben sich für $C_{v \text{ ideal}}$ folgende drei Werte:

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) **23**, 809—845. 1907.

²⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellschaft **12**, 567. 1910.

für 450° 13,59
 „ 270° 12,79
 „ 50° 11,93

Die darauf angestellte graphische Interpolation ergab folgende Tabelle:

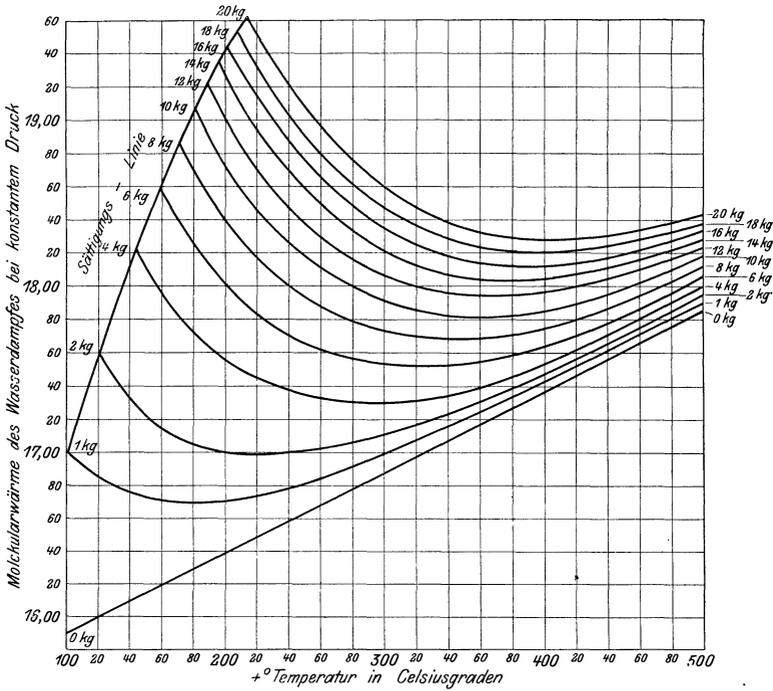
Tabelle 2.

$t^{\circ} \text{ C}$	$C_{v \text{ ideal}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$C_{v \text{ ideal}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$C_{p \text{ ideal}}^{\text{H}_2\text{O}}$
100	11,93	5,97	7,95
120	12,03	6,01	8,00
150	12,17	6,08	8,07
180	12,32	6,16	8,14
210	12,47	6,23	8,22
240	12,61	6,30	8,29
270	12,79	6,38	8,38
300	12,90	6,45	8,44
330	13,01	6,50	8,49
360	13,14	6,57	8,56
400	13,34	6,67	8,66
450	13,59	6,80	8,78
500	13,89	6,85	8,98

Nunmehr läßt sich $C_{p \text{ real}}$ berechnen, und wir können die folgende Tabelle für die Molekularwärme des Wasserdampfes aufstellen und führen daneben zum Vergleiche die von Knoblauch und Jakob beobachteten Werte an. Die beigefügte Figur gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Molekularwärme des Wasserdampfes von Druck und Temperatur.

Tabelle 3.

$t^{\circ} \text{ C}$		$p=2 \text{ kg}$	Differenz in Proz.	$p=4 \text{ kg}$	Differenz in Proz.	$p=6 \text{ kg}$	Differenz in Proz.	$p=8 \text{ kg}$	Differenz in Proz.
150	$C_p \text{ ber.}$	17,22	+0,4						
	$C_p \text{ beob.}$	17,15							
180	$C_p \text{ ber.}$	17,06	-0,1	17,72	-1,3				
	$C_p \text{ beob.}$	17,08		17,94					
210	$C_p \text{ ber.}$	17,00	-0,06	17,49	-0,8	17,92	-2,0		
	$C_p \text{ beob.}$	17,01		17,62		18,27			
240	$C_p \text{ ber.}$	16,99	-0,1	17,38	-0,5	17,69	-0,6	17,99	-0,7
	$C_p \text{ beob.}$	17,01		17,47		17,80		18,12	
270	$C_p \text{ ber.}$	17,09	+0,06	17,40	0,0	17,64	+0,1	17,86	+0,3
	$C_p \text{ beob.}$	17,08		17,40		17,62		17,80	
300	$C_p \text{ ber.}$	17,12	-0,6	17,34	-0,7	17,56	0,0	17,74	-0,1
	$C_p \text{ beob.}$	17,22		17,47		17,56		17,76	



§ 4. Kritische Zusammenfassung der früheren Untersuchungen der spezifischen Wärme des Wasserdampfes.

Die qualitativ vollkommene und quantitativ sehr annähernde Übereinstimmung unserer Berechnungen der spezifischen Wärme mit den neuesten Beobachtungen verleihen unseren Ergebnissen einen derartigen Grad der Wahrscheinlichkeit, daß sie unbedenklich zur Kritik der früheren Ergebnisse verwendet werden können¹⁾.

Regnault, welcher die erste wichtige Messung von C_p anstellte, erhielt für die mittlere Molekularwärme zwischen 128° und 221° den Wert 17,28; es ist dies ein Wert, der überraschend gut mit unseren Ergebnissen übereinstimmt; wiederum ein Beweis für das außerordentliche Beobachtungstalent dieses Forschers.

Der Einfluß der Temperatur auf die spezifische Wärme des stark verdünnten Wasserdampfes wurde durch die Explosions-

¹⁾ Vgl. auch die ausführliche kritische Zusammenstellung bei Knoblauch und Jakob (l. c.).

methode von Mallard und le Chatelier (l. c.), von Berthelot und Vieille¹⁾, von Langen²⁾ und in allerjüngster Zeit von Pier³⁾, sowie durch die calorimetrischen Messungen von Holborn und Henning (l. c.) gemessen und dabei übereinstimmend ein starkes Anwachsen von C_p mit der Temperatur beobachtet, was auch in unserer Berechnung angenommen wurde. Die Werte von Holborn und Henning, welche bei Atmosphärendruck und relativ niedriger Temperatur gemessen sind, stimmen annähernd mit unseren Ergebnissen überein.

Wie schon erwähnt, zeigen die Werte von Callendar, Linde und Lorenz eine Zunahme von C_p mit dem Druck und eine Abnahme mit der Temperatur. Linde, welcher dies Ergebnis auf Grund thermodynamischer Überlegungen fand, ist dazu durch die Annahme gelangt, daß C_p für $P = 0$ konstant zu setzen sei. Hätte er unsere Funktion für C_p ($p = 0$) angenommen, so wäre er zu qualitativer Übereinstimmung mit uns gelangt.

Werte von geringer Genauigkeit ergeben die Berechnungen von Dieterici⁴⁾.

Ganz unrichtige Ergebnisse liefern die Berechnungen von Weyrauch⁵⁾, welcher für C_p eine Zunahme mit der Temperatur und Unabhängigkeit vom Drucke fand.

§ 5. Sättigungsdruck und Verdampfungswärme des Wasserdampfes.

Die thermodynamische Berechnung des Sättigungsdruckes von 100—180°, welche hier ausgeführt werden soll, wird in ganz entsprechender Weise unternommen, wie sie von Nernst⁶⁾ im Zusammenhang mit dieser Arbeit bis 100° durchgeführt worden ist. Wir werden allerdings sehen, daß sich in der numerischen Rechnung doch noch einige prinzipielle Unterschiede zeigen werden.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (6) **4**, 1885.

²⁾ Mitt. üb. Forschungsarb. Heft 8. 1903.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 536. 1909.

⁴⁾ Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **49**, 362. 1905.

⁵⁾ Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **20**. 1876; **48**. 1904.

⁶⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellschaft **11**, 313. 1909; **12**, 565. 1910.

Für die molekulare Verdampfungswärme gibt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - V_0), \quad (10)$$

außerdem hatten wir die Gleichung

$$PV = RT(1 + \gamma). \quad (4)$$

Gl. (4) in Gl. (10) eingesetzt, ergibt

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} (1 + \gamma) \left(1 - \frac{v_0}{v}\right).$$

Wenn wir λ als Funktion der Temperatur annehmen, ist der Ausdruck zwar integrabel, verursacht aber, wie Nernst ausführt, äußerst diffizile Rechnungen. Nernst wandte daher folgenden Kunstgriff an:

Es wurde der gesamte Dampfdruck p

$$p = p' + p''$$

gesetzt, wobei die mit einfachem Index versehenen Größen sich auf die einfachen, die mit doppeltem Index auf die Doppelmoleküle beziehen. Außerdem ist

$$p' = p \frac{2\gamma}{1 + \gamma}, \quad (11a)$$

$$p'' = p \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma}. \quad (11b)$$

Wenn wir p' oder p'' berechnen, ist somit nach Gl. (11a) oder (11b) auch p bekannt; p' und p'' als Partialdrücke idealer Gase können wir aber in den Gasgleichungen

$$p' v' = RT, \quad (12a)$$

$$p'' v'' = RT \quad (12b)$$

verwenden.

Nun setzt Nernst

$$\lambda' = (\lambda'_0 + \alpha T + \beta T^2) \left(1 - \frac{v_0}{v'}\right), \quad (13)$$

in dem dabei behandelten Gebiet von 0° — 100° C ist $\frac{v_0}{v'}$ nur ein kleines Korrektionsglied und wird höchstens $\frac{1}{1600}$. Durch geringe Änderung von α und β kann der Faktor $1 - \frac{v_0}{v'}$ völlig ausgeglichen werden.

Bei geringen Drucken bis 100° , also etwa höchstens 1 Atm., gilt die Gleichung

$$\frac{d\lambda'}{dT} = C'_p - C.$$

Es bedeutet dabei C'_p die Molekularwärme der Moleküle H_2O . Da sich in dem bearbeiteten Gebiet C'_p und C , also auch ihre Differenz nur wenig ändern, erweist sich die Gl. (13) als ausreichend. Wenn nun in die Gl. (10) die Gasgleichung (12a) eingeführt wird, so wird

$$\lambda' = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \left(1 - \frac{v_0}{v'} \right). \quad (14)$$

Setzt man für λ' Gl. (13) ein, so fällt das Glied $1 - \frac{v_0}{v'}$ heraus und die Integration wird sehr einfach. Nernst findet so die Formel

$$\ln p' = -\frac{\lambda'_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + J, \quad (15)$$

wobei J die Integrationskonstante ist. Für dekadische Logarithmen wird dann

$$\log p' = -\frac{\lambda'_0}{4,571 T} + \frac{\alpha}{1,985} \log T + \frac{\beta}{4,571} T + J'. \quad (16)$$

Bezüglich der Verdampfungswärme kommt Nernst zu der Gleichung

$$\lambda = \lambda' - Q \frac{1 - \gamma}{2}, \quad (17)$$

wobei Q den bekannten Wert der Wärmetönung bei der Dissoziation eines Mols (= 2519 Cal.) bedeutet.

Der Vollständigkeit halber seien noch kurz die von Nernst entwickelten Formeln für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme des Eises und des unterkühlten Wassers angeführt. Die Rechnung vereinfacht sich hier noch insofern, als der Wasserdampf bei so tiefer Temperatur als ideales Gas zu behandeln ist, und weil außerdem das Glied $\frac{v_0}{v'}$ praktisch vollständig gleich Null wird.

Für das unterkühlte Wasser erhält Nernst eine Näherungsformel unter Benutzung seines Wärmetheorems¹⁾, wonach sich

¹⁾ Göttinger Nachr. Heft 1. 1906.

beim absoluten Nullpunkt die Kurve für die Molekularwärme des flüssigen Wassers mit derjenigen des Eises trifft, und wonach außerdem die Integrationskonstante der Gleichung für den Dampfdruck des (unterkühlten) Wassers bis zu den tiefsten Temperaturen gleich derjenigen der entsprechenden Gleichung für Eis ist.

In der numerischen Rechnung findet Nernst dann in dem Gebiet von 0—100° für den Sättigungsdruck und die Verdampfungswärme die Formeln

$$\left. \begin{aligned} \log p' &= \log p - \log \frac{1 + \gamma}{2\gamma} = -\frac{2956,05}{T} \\ &- 5,0826 \log T + 23,86774 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$\lambda' = \lambda + Q \frac{1 - \gamma}{2} = (13512 - 10,089 T) \left(1 - \frac{v_0}{v'}\right). \quad (19)$$

Für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme des Eises hat Nernst die Formeln aufgestellt²⁾:

$$\left. \begin{aligned} \log p &= -\frac{5896,49}{T} + 4 \log T + 3 \log \left(e^{\frac{226}{T}} - 1\right) \\ &+ 6 \log \left(e^{\frac{1200}{T}} - 1\right) - 0,020837 \cdot 10^{-15} T^6 + 0,76876 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\lambda = 11313 + 7,94 T - \frac{1345,8}{e^{\frac{226}{T}} - 1} - \frac{14292,0}{e^{\frac{1200}{T}} - 1} - 0,571 \cdot 10^{-15} T^7 \quad (21)$$

Für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme des (unterkühlten) Wassers bis zu den tiefsten Temperaturen berechnete Nernst schließlich die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log p &= -\frac{2488,3}{T} + 1,75 \log T - 0,00326 T \\ &- 0,00492 \cdot 10^{-8} T^{-4} + 0,000928 \cdot 10^{-10} T^5 + 6,5343 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 11374 + 3,5 T - 0,0149 T^2 - 0,09 \cdot 10^{-8} T^5 \\ &+ 0,0212 \cdot 10^{-10} T^6. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Formel (20) gibt den Dampfdruck des Eises bis zu den tiefsten Temperaturen wieder. Sie zeigt unterhalb —60° größere Abweichungen. Die Ursache liegt, wie Nernst wahrscheinlich macht, in der Ungenauigkeit der Beobachtungen.

²⁾ Ausführliche Ableitung der Formeln für Eis vgl. Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **12**, 567. 1910.

Die Gl. (22) und (23) sind nur als Näherungsformeln gedacht. Sie gelten aber in dieser Annäherung für das ganze Gebiet von etwa 20° C bis zu den tiefsten Temperaturen.

Wenn wir nun dazu übergehen, den Dampfdruck und die Verdampfungswärme des Wassers von 100—180° zu berechnen, so erkennen wir sofort, daß es nicht möglich ist, die Berechnung genau so anzustellen, wie sie von Nernst für 0—100° ausgeführt worden ist. Es ergeben sich mancherlei Ursachen, welche die rechnerische Durchführung komplizierter gestalten.

Während bis 100° das Glied von $\frac{v_0}{v'}$ nur einen verschwindend kleinen Wert hat (im Maximum $\frac{1}{1600}$), erhält es für das nunmehr untersuchte Gebiet schon einen beachtenswerten Betrag, nämlich etwa $\frac{1}{200}$ im Maximum.

Weiter gilt bei diesen hohen Drucken nicht mehr mit so großer Genauigkeit die Gleichung

$$\frac{d\lambda'}{dT} = C'_p - C.$$

Endlich kommt noch in Betracht, daß in unserem Gebiete die Korrektur wegen der Doppelmoleküle wesentlich größer wird.

Alle diese Schwierigkeiten haben zur Folge, daß wir die Gleichung für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme von 100—180° nicht mit der Genauigkeit aufstellen können, wie es Nernst für das Gebiet von 0—100° getan hat, wenn die Gleichung nicht allzu unhandlich werden soll.

Wir machen zunächst die annähernd gültige Annahme

$$\frac{d\lambda'}{dT} = C'_p - C,$$

um einen ungefähren Einblick in die Art der Funktion von λ' zu erhalten. Aus unserer Tabelle für C'_p (vgl. S. 16) und aus der Formel von Dieterici¹⁾ für C geht hervor, daß $C'_p - C$, also auch $\frac{d\lambda'}{dT}$ einer Funktion zweiten Grades entspricht.

λ' ist also durch eine Funktion dritten Grades wiederzugeben; demnach setzen wir

$$\lambda' = \lambda_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3.$$

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) **16**, 610. 1905.

Ähnlich wie in der Nernstschen Berechnung kombinieren wir hiermit Gl. (14)

$$\lambda' = R T^2 \frac{d \ln p}{dT} \left(1 - \frac{v_0}{v'} \right). \quad (14)$$

Um diese Funktion integrabel zu machen, müssen wir $1 - \frac{v_0}{v'}$ als Funktion von T oder p' ausdrücken. Es hat sich nun gezeigt, daß sich $1 - \frac{v_0}{v'}$ nicht als einfache Funktion von T wiedergeben läßt. Dagegen läßt sich dieser Ausdruck mit ausreichender Genauigkeit gleich $a - b p'$ setzen.

Die Kombination von Gl. (24) und (14) ergibt nach Ausführung der Integration

$$\ln p' = -\frac{\lambda'_0}{a R T} + \frac{a_1 \ln T}{a R} + \frac{a_2 T}{a R} + \frac{a_3 T^2}{2 a R} + \frac{b p'}{a} + J.$$

Für dekadische Logarithmen umgeformt, lautet die Gleichung

$$\log p' = -\frac{\lambda'_0}{4,571 a T} + \frac{a_1 \log T}{1,985 a} + \frac{a_2 T}{4,571} + \frac{a_3 T^2}{9,142 a} + \frac{b p'}{4,571 a} + J'.$$

Die numerische Rechnung wird in folgender Weise ausgeführt: Aus Gl. (2b) erhalten wir zunächst folgende Tabelle für γ :

t	γ
100	0,96557
110	0,95715
120	0,94761
130	0,93694
140	0,92517
150	0,91238
160	0,89868
170	0,88414
180	0,86890

Zur Berechnung von γ ist zwar schon die Kenntnis des Sättigungsdruckes p erforderlich, da aber γ nur als kleine Korrekturengröße verwendet wird, genügt es, wenn wir p in roher Annäherung kennen.

Für den Faktor

$$1 - \frac{v_0}{v'} = a - b p'$$

der Gl. (14) setzen wir

$$1 - \frac{v_0}{v'} = 1,00006 - 0,171 \cdot 10^{-5} p'.$$

Die übrigen Konstanten aus Gl. (24) und (26) wurden aus den von Holborn und Henning angestellten Beobachtungen für den Sättigungsdruck¹⁾ und die Verdampfungswärme²⁾ des Wassers gefunden.

Daraus ergaben sich für den Sättigungsdruck und die Verdampfungswärme folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \log p' = \log p - \log \frac{1 + \gamma}{2 \gamma} = & - \frac{3131,0}{T} - 6,4262 \log T \\ & - 0,00067442 T + 0,78959 \cdot 10^{-6} T^2 \\ & + 0,375 \cdot 10^{-6} p' + 28,0933, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda' = \lambda + Q \frac{1 - \gamma}{2} = & 14592 - 12,762 T - 0,0030840 T^2 \\ & + 0,72213 \cdot 10^{-5} T^3. \end{aligned}$$

Die Gl. (28) ist, weil darin p' und $\log p'$ vorkommen, transzendent. Für die Berechnung ist es aber nicht störend, weil das Glied mit p' fast verschwindend klein wird; zu seiner Berechnung genügt die Kenntnis von p' in ganz roher Annäherung.

Die folgende Tabelle enthält die berechneten Werte im Vergleich mit den beobachteten.

Tabelle 4.

$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{beob.}}$	Differenz in Proz.	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\lambda_{\text{beob.}}$	Differenz in Proz.
100	759,5	760,0	−0,07	9731	9704	+0,27
110	1074,3	1074,5	−0,02	9601	9587	+0,14
120	1490,1	1488,9	+0,1	9471	9464	+0,07
130	2027,2	2025,6	+0,08	9341	9336	+0,05
140	2710,0	2709,5	+0,02	9210	9206	+0,04
150	3571,1	3568,7	+0,07	9078	9078	0,00
160	4633	4633	0,00	8947	8947	0,00
170	5919	5937	−0,3	8814	8818	−0,04
180	7504	7514	−0,15	8684	8687	−0,03

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) **26**, 833. 1908.

²⁾ Ebenda (4) **29**, 441. 1909.

Aus dem vorher (S. 22) angegebenen Grunde ist hier die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte weniger genau, als es in dem von Nernst berechneten Gebiete von 0—100° der Fall ist.

§ 6. Tabellen.

Vermittels der abgeleiteten Formeln sind nachstehende Tabellen berechnet worden, deren Werte wohl bis auf die angegebenen Einschränkungen genauer sein dürften als die einzelnen direkten Messungen.

Tabelle 5. Dichte des Wasserdampfes.

$t^{\circ} \text{C}$	$p = 1 \text{ kg}$	$p = 2 \text{ kg}$	$p = 4 \text{ kg}$	$p = 6 \text{ kg}$	$p = 8 \text{ kg}$
	Sättigungstemperatur				
	99°	120°	143°	158°	169°
Dichte bei der Sättigung	0,6317	0,6374	0,6470	0,6539	0,6598
100	0,6318	—	—	—	—
120	0,6299	0,6374	—	—	—
150	0,6280	0,6339	0,6454	—	—
180	0,6266	0,6312	0,6405	0,6492	0,6575
210	0,6253	0,6291	0,6364	0,6433	0,6498
240	0,6246	0,6276	0,6336	0,6393	0,6448
270	0,6241	0,6266	0,6317	0,6364	0,6409
300	0,6237	0,6257	0,6300	0,6340	0,6380
330	0,6234	0,6252	0,6288	0,6320	0,6356
360	0,6232	0,6246	0,6278	0,6308	0,6339
400	0,6229	0,6242	0,6268	0,6294	0,6317
450	0,6227	0,6237	0,6258	0,6279	0,6299
500	0,6224	0,6233	0,6251	0,6269	0,6287

$$\delta_{\text{ideal}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,6216.$$

Tabelle 6. Dichte des gesättigten Wasserdampfes.

$t^{\circ} \text{C}$	$\Delta_{\text{gesättigt}}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\Delta_{\text{gesättigt}}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\Delta_{\text{gesättigt}}$
0	0,6218	70	0,6265	130	0,6418
10	0,6220	80	0,6281	140	0,6458
20	0,6223	90	0,6301	150	0,6501
30	0,6227	100	0,6325	160	0,6548
40	0,6233	110	0,6350	170	0,6599
50	0,6242	120	0,6385	180	0,6652
60	0,6252				

Tabelle 7. Tabelle für die Molekularwärme des Wasserdampfes (bezogen auf das Doppelmol = 36,03 g¹).

$t^{\circ} \text{C}$	$p = 0 \text{ kg}$	1 kg	2 kg	4 kg	6 kg	8 kg	10 kg	12 kg	14 kg	16 kg	18 kg	20 kg
	Sättigungstemperatur:	99°	120°	143°	158°	169°	179°	187°	194°	200°	206°	211°
C_p gesättigt:	17,00	17,60	18,22	18,60	18,88	19,08	19,22	19,36	19,44	19,54	19,63	
100	15,90	16,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	16,00	16,86	17,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	16,14	16,72	17,22	18,09	—	—	—	—	—	—	—	—
180	16,29	16,70	17,06	17,72	18,26	18,70	19,06	—	—	—	—	—
210	16,44	16,74	17,00	17,49	17,92	18,27	18,57	18,85	19,07	19,28	19,47	—
240	16,58	16,79	16,99	17,38	17,69	17,99	18,25	18,47	18,68	18,86	19,03	19,18
270	16,73	16,90	17,06	17,37	17,61	17,83	18,05	18,20	18,41	18,58	18,73	18,87
300	16,87	17,00	17,12	17,34	17,56	17,74	17,92	18,08	18,24	18,38	18,52	18,62
330	16,98	17,07	17,17	17,34	17,53	17,68	17,85	17,97	18,10	18,21	18,33	18,43
360	17,11	17,19	17,27	17,42	17,55	17,69	17,80	17,93	18,03	18,14	18,24	18,32
400	17,31	17,36	17,42	17,55	17,64	17,76	17,85	17,96	18,04	18,12	18,20	18,28
450	17,56	17,60	17,65	17,74	17,81	17,89	17,99	18,08	18,14	18,20	18,26	18,33
500	17,86	17,90	17,93	18,00	18,06	18,12	18,18	18,23	18,28	18,33	18,39	18,44

Tabelle 8. Sättigungsdruck und Verdampfungswärme von Eis und Wasser.

$t^{\circ} \text{C}$	p	λ	$t^{\circ} \text{C}$	p	λ
—253	$1,64 \cdot 10^{-18}$	11463	20	17,506	10545
—173	$7,47 \cdot 10^{-17}$	11950	30	31,775	10445
—113	$5,75 \cdot 10^{-7}$	12070	40	55,251	10344
—73	0,00121	12216	50	92,39	10244
—68	0,00255	12222	60	149,25	10140
—60	0,00799	12229	70	233,49	10036
—50	0,0292	12236	80	355,0	9931
—40	0,0955	12238	90	525,6	9823
—30	0,284	12234	100	760,0	9713
—20	0,772	12229	110	1074,3	9601
—10	1,946	12213	120	1490,1	9471
0	4,579	12192	130	2027,2	9341
Unterkühltes Wasser			140	2710,0	9210
—173	$6,6 \cdot 10^{-16}$	11568	150	3571,1	9078
—73	$2,5 \cdot 10^{-3}$	11328	160	4633	8947
—20	0,9396	10959	170	5919	8814
—10	2,145	10848	180	7504	8684
0	4,579	10743			
10	9,197	10644			

Anmerkung: Die Werte bis 100°C sind von Nernst (l.c.) nach seinen Formeln berechnet worden, während der Verfasser die Werte über 100° nach den von ihm aufgestellten Formeln berechnet hat.

¹) Die gewöhnliche spezifische Wärme erhält man demgemäß, indem man diese Werte für die Molekularwärme durch 36,03 dividiert.

§ 7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Annahme, welche die Abweichung des Wasserdampfes von den Gasgesetzen mindestens größtenteils durch Polymerisation der Moleküle erklärt, erweist sich nicht nur als eine außerordentlich fruchtbare Hypothese, sondern es erscheint auch in hohem Maße wahrscheinlich, daß diese Hypothese den wirklichen Vorgängen entspricht.

2. Aus dieser Hypothese läßt sich dann eine Zustandsgleichung ableiten, die vermutlich genauere Werte gibt als die einzelnen direkten Messungen.

3. Die Abweichungen von den Gasgesetzen wachsen mit steigendem Druck und abnehmender Temperatur, sind also beim gesättigten Wasserdampf am größten. Daß aber, wie Battelli (l. c.) annimmt, die Abweichungen von den Gasgesetzen in der Nähe der Sättigung besonders stark anwachsen, erweist sich als irrig. Bereits die experimentelle Bestimmung durch Knoblauch, Linde und Klebe zeigt, daß die Dichte bis zur Sättigung bei gleichbleibendem Druck sich fast proportional mit der Temperatur verändert.

4. Die spezifische Wärme des ganz verdünnten Wasserdampfes ($p = 0$) nimmt mit der Temperatur zu. Bei höheren Drücken beeinflußt die Dissoziation die spezifische Wärme in der Weise, daß bei gleichbleibendem Druck die Doppelmoleküle mit steigender Temperatur immer mehr dissoziiert werden, bis sie ganz verschwinden. Die Dissoziationswärme veranlaßt eine abnorm hohe spezifische Wärme, welche also mit steigender Temperatur, entsprechend der Abnahme der vorhandenen Doppelmoleküle, abnimmt. Andererseits nimmt die spezifische Wärme des idealen Gases mit steigender Temperatur zu. Daraus erklärt sich dann das Minimum der spezifischen Wärme bei veränderlicher Temperatur und unverändertem Druck.

5. Ebenso erklärt sich aus der Dissoziation, daß bei gleichbleibender Temperatur die spezifische Wärme mit dem Druck am meisten in der Nähe der Sättigung wächst, während mit zunehmender Überhitzung sich die Werte der spezifischen Wärmen einander bei allen Drücken asymptotisch nähern.

Unter der Annahme von stattfindender Dissoziation lassen sich wahrscheinlich ähnliche Betrachtungen wie für den Wasserdampf auch für eine Reihe anderer Gase durchführen, die von den Gasgesetzen starke Abweichungen zeigen; natürlich ist es nötig, daß ein ausreichendes Beobachtungsmaterial vorhanden ist.

Herrn Prof. Dr. Nernst bin ich für Anregung zu dieser Arbeit und dauernde Beihilfe zu großem Dank verpflichtet.