

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Verdampfungswärme

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
175	215.1	210	557.5
180	249.35	220	710.2
190	330.85	224	779.85
200	432.35		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

GRAETZ.

Verdampfungswärme.

I. Allgemeines, Methoden und Resultate.

1) Der Uebergang aus dem flüssigen (resp. festen) Zustand in den dampfförmigen erfordert stets eine Zufuhr von Energie, die gewöhnlich in der Form von Wärme geliefert wird, die aber auch eventuell in anderer Form geliefert werden könnte (elektrische Zerstäubung). Da bei der Verdampfung einer Flüssigkeit unter einem beliebigen, aber constanten äusseren Druck P stets von der Flüssigkeit eine positive äussere Arbeit geleistet wird, insofern sich bei dem Uebergang der Substanz in Dampfform ihr Volumen vergrössert und daher der Druck P zurückgeschoben wird, so wird die zur Verdampfung nothwendig zuzuführende Wärmemenge r , die Verdampfungswärme (bei dem Druck P) zum Theil zur Leistung dieser äusseren Arbeit verbraucht, zum Theil zur Ueberwindung der inneren Energie der Flüssigkeit. Letzteren Betrag bezeichnet man als die innere Verdampfungswärme der Substanz r_i . Ist das Volumen von 1 gr der Substanz in Dampfform = s ccm, und in flüssiger Form = σ ccm, so ist die äussere Arbeit bei der Verdampfung = $P(s - \sigma)$. Es ist folglich, wenn J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet,

$$Jr = Jr_i + P(s - \sigma).$$

Die Grösse r_i giebt an, wie viel Energie 1 gr Dampf mehr enthält als 1 gr Flüssigkeit von demselben Druck und derselben Temperatur, sie ist aber sonst wenig von Bedeutung. Die Verdampfungswärme r selbst lässt sich nach der mechanischen Wärmetheorie (s. o. pag. 482) ausdrücken durch

$$Jr = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$$

2) Die Definition der Verdampfungswärme r ist diese: die Verdampfungswärme ist diejenige Zahl von (kleinen) Calorieen, welche nöthig ist, um 1 gr Flüssigkeit von der Temperatur t° unter dem zugehörigen Dampfdruck P in Dampf von derselben Temperatur und demselben Druck zu verwandeln.

Ausser dieser Grösse r spielt aber, weil sie gewöhnlich sich direkt aus den Versuchen ergibt, noch eine Rolle die Gesamtwärme λ einer Substanz (bei der Temperatur t° und dem Drucke P). Es ist das diejenige Wärmemenge, welche man 1 gr der Flüssigkeit zuführen muss, um sie von der Temperatur 0° an auf t° zu erwärmen und in Dampf von der Temperatur t zu verwandeln. Ist also c die spezifische Wärme der Flüssigkeit (eine Function von t), so ist

$$\lambda = r + \int_0^t c dt.$$

Wenn umgekehrt 1 gr Dampf von der Temperatur t sich condensirt zu einer Flüssigkeit von derselben Temperatur t , so wird dadurch eine Wärmemenge erzeugt, also frei, welche gleich r ist. Und wenn der Dampf von der Temperatur t sich condensirt zu einer Flüssigkeit von der Temperatur 0, so wird die Gesamtwärme λ frei. Gerade der letztere Fall wird häufig bei Experimenten realisiert.

Besonders häufig sind die Grössen r und λ für die normale Siedetemperatur der Substanzen, also bei dem Druck einer Atmosphäre bestimmt worden. Wir werden diese Grössen immer mit r_1 und λ_1 bezeichnen. Ferner sind oft die Grössen bei der Temperatur 0° bestimmt worden. Diese werden mit r_0 und λ_0 bezeichnet werden.

3) Die experimentelle Ermittlung der Verdampfungswärme war naturgemäss zuerst für den Wasserdampf wichtig, und zwar für Wasserdampf unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck. Die ersten Versuche darüber wurden von BLACK¹⁾, WATT, RUMFORD, URE (angeblich auch von LAVOISIER und LAPLACE, von GAY LUSSAC und von CLÉMENT und DÉSORMES²⁾) angestellt, genauere und eingehendere von DESPREZ³⁾ und BRIX⁴⁾, welche letzteren für die Gesamtwärme λ_1 von Wasser unter Atmosphärendruck die Zahl 640 fanden.

Was die weitere Frage betrifft, wie sich die Verdampfungswärme resp. die Gesamtwärme ändert, wenn Wasserdampf nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei einem anderen höheren Druck, also auch höherer Temperatur, in Dampf übergeführt wird, oder mit anderen Worten, in welcher Weise r resp. λ von der Temperatur t abhängen, so glaubte WATT (l. c.) sie dahin beantworten zu können, dass λ constant, unabhängig von der Temperatur ist, während SOUTHERN und CREIGHTON⁵⁾ sich dahin aussprachen, dass umgekehrt r constant sei. Versuche von CLÉMENT und DÉSORMES⁶⁾ schienen die Ansicht von WATT zu bestätigen, welche auch von den Ingenieuren allgemein adoptirt wurde.

Ueber die Verdampfungswärme anderer Flüssigkeiten als des Wassers wurden bis zu REGNAULT, wie es scheint, keine Versuche angestellt, und auch über die des Wassers selbst wurde erst durch REGNAULT's Experimente grosse Sicherheit gewonnen.

4) REGNAULT⁷⁾ veröffentlichte im Jahre 1845 sehr ausgedehnte und sorgfältige Versuche über die Verdampfungswärme r und die Gesamtwärme λ des Wassers. Zunächst bestimmte er durch eine grosse Zahl von Versuchen die Gesamtwärme λ des Wassers bei Atmosphärendruck zu $\lambda = 636.67$ Cal. Dann untersuchte er die Gesamtwärme bei höheren Drucken bis zu 13.6 Atm., (entsprechend einer Temperatur von 194.8°) und bei niederem Drucke bis zu 4.5 mm (entsprechender Temperatur -0.2°), und konnte die Gesamtheit seiner Resultate in die Formel zusammenfassen

$$\lambda = 606.5 + 0.305t,$$

welche ergibt, bei

¹⁾ s. die vorzügliche Einleitung von REGNAULT, *Expériences*, Bd. I, pag. 635. Die Quellen sind: BLACK, *Lectures on the Elements of chemistry*, Bd. I. — WATT in *Robinson Mechanical Philosophy* 1781. — RUMFORD in *Biot traité de physique* 4, pag. 710. — URE, *Phil. Trans.* 1818, pag. 385.

²⁾ s. REGNAULT, *ibidem*, pag. 640.

³⁾ DESPREZ, *Ann. de Chim. et Phys.* (2) 24, pag. 323. 1823.

⁴⁾ BRIX, *Pogg. Ann.* 55, pag. 341. 1842.

⁵⁾ SOUTHERN und CREIGHTON in *Robinson Mechanical Philosophy* II, pag. 160. 1803.

⁶⁾ CLÉMENT und DÉSORMES in *Thénard Traité de Chem.* I, pag. 78. 1819.

⁷⁾ REGNAULT, *Expériences* I, pag. 635. 1845.

Temp. t	Gesamtwärme λ	Temp. t	Gesamtwärme λ
0	601·3	150	652·2
50	621·7	200	667·5
100	637·0	230	676·6

Dabei ist als Calorie diejenige Wärmemenge angenommen, welche 1 *gr* Wasser von 15° um 1° in der Temperatur erhöht.

Man ersieht daraus, dass die WATT'sche Behauptung, nach welcher der Faktor von t gleich Null wäre, unrichtig ist.

5) Ganz in derselben Weise, nur mit kleineren Apparaten, untersuchte REGNAULT¹⁾ später eine Reihe weiterer Substanzen auf ihre Gesamtwärme, sowohl bei normaler Siedetemperatur, als auch bei höheren und tieferen Temperaturen. Die Einrichtungen, die er sowohl zu der Untersuchung des Wassers, wie zu der der jetzt zu erwähnenden Flüssigkeiten benutzte, bestanden im Wesentlichen in einem Kessel, in dem der Dampf erzeugt wurde, und in einem Schlangenrohr, das in einem Calorimeter lag, in dem der Dampf condensirt und zu einer Flüssigkeit von 0° verdichtet wurde. Bei anderen Versuchen wurde statt der erzeugten Wärmemenge bei der Condensation umgekehrt die verbrauchte Wärmemenge bei der Verdampfung gemessen. REGNAULT hat seine Beobachtungen über die Gesamtwärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt, die in Bezug auf die Temperatur linear oder quadratisch sind. Wird also

$$\lambda = A + Bt + Ct^2$$

gesetzt, so sind im Folgenden die Werthe von A , B , C und die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen.

Substanz	A	B	C	Grenzen der Beobachtung
Schwefelkohlenstoff . .	90·0	+ 0·14601	— 0·0004125	0° bis 140°
Aether	94·00	+ 0·4500	— 0·00055556	0° „ 120°
Benzol	109·0	+ 0·24429	— 0·0001315	0° „ 210°
Chloroform	67·00	+ 0·1375	—	0° „ 160°
Tetrachlorkohlenstoff .	52·00	+ 0·14625	— 0·000172	0° „ 160°
Aceton	140·5	+ 0·36644	— 0·000516	0° „ 140°

Die Versuche mit Terpentinöl gaben nicht gut übereinstimmende Resultate. Einige Werthe sind

$$\lambda = 139·55 \text{ bei } 159^\circ$$

$$\lambda = 109·40 \text{ bei } 92·2^\circ.$$

Dagegen zeigten die Gesamtwärmen für Alkohol merkwürdige aber sichere Schwankungen. Die Werthe von λ nehmen erst rasch zu, bleiben dann zwischen 50 und 90° nahezu constant und nehmen dann wieder zu, wie folgende Zahlen beweisen:

t	λ	t	λ
0°	236·5	80°	265·2
10°	244·4	90°	266·0
20°	252·0	100°	267·3
30°	258·0	110°	269·6
40°	262·0	120°	272·5
50°	264·0	130°	276·0
60°	265·0	140°	280·5
70°	265·2	150°	285·3

¹⁾ REGNAULT, Expériences II, pag. 761. 1862.

6) Da die Gesamtwärme λ und die Verdampfungswärme r in der Weise zusammenhängen, dass

$$\lambda = r + \int_0^t c dt$$

ist, wo c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, und da REGNAULT für einen Theil der untersuchten Flüssigkeiten auch c als Function der Temperatur bestimmt hat, so lässt sich damit auch r als Function der Temperatur ermitteln. Es ist z. B. für Wasser (nach REGNAULT, dessen Zahlen aber mit den neueren Beobachtungen durchaus nicht übereinstimmen, s. o. pag. 337)

$$c = 1 + 0.00004t + 0.0000009t^2$$

und daher

$$\int_0^t c dt = t + 0.00002t^2 + 0.0000003t^3.$$

Da nun $\lambda = 606.5 + 0.305t$ war, so wird

$$r = 606.5 - 0.695t - 0.00002t^2 - 0.0000003t^3.$$

CLAUSIUS¹⁾ hat gezeigt, dass sich r ebenso gut darstellen lässt durch die Formel

$$r = 607 - 0.708t.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den REGNAULT'schen Beobachtungen über die Grössen c und λ folgende Werthe für die Verdampfungswärmen r .

Schwefelkohlenstoff $r = 90.00 - 0.08922t - 0.0004938t^2$

Aether $r = 94.00 - 0.07900t - 0.0008514t^2$

Chloroform $r = 67.00 - 0.09485t - 0.00005072t^2$

Tetrachlorkohlenstoff $r = 52.00 - 0.05173t - 0.0002626t^2$

Aceton $r = 140.5 - 0.13999t - 0.0009125t^2$.

7) Uebrigens hat WINKELMANN²⁾ gezeigt, dass REGNAULT in der Darstellung seiner Beobachtungen über λ und r nicht die grösste Genauigkeit erzielt hat, und hat selbst andere Formeln sowohl für λ wie für r berechnet, welche sich den Beobachtungen von REGNAULT besser anschliessen.

WINKELMANN's Formeln für die Gesamtwärmen (nach REGNAULT).

$$\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3.$$

Substanz	A	B	C	D
Wasser	589.5	+ 0.7028	- 0.0031947	+ 0.00008447
Aether	93.50	+ 0.42083	- 0.0002083	—
Aceton	139.9	+ 0.23356	+ 0.00055358	—
Chloroform	67.00	+ 0.14716	- 0.0000937	—
Tetrachlorkohlenstoff	51.90	+ 0.17862	- 0.0009599	+ 0.000003733
Schwefelkohlenstoff.	89.5	+ 0.16993	- 0.0010161	+ 0.000034245

WINKELMANN's Formeln für die Verdampfungswärme (nach REGNAULT).

$$r = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3.$$

Substanz	α	β	γ	δ
Wasser	589.5	- 0.2972	- 0.0032147	+ 0.000008147
Aether	93.50	- 0.1082	- 0.0005033	—
Aceton	139.9	- 0.27287	+ 0.0001571	—
Chloroform	67.00	- 0.08519	- 0.0001444	—
Tetrachlorkohlenstoff	51.90	- 0.01931	- 0.0010505	+ 0.000003733
Schwefelkohlenstoff.	89.50	- 0.06530	- 0.0010976	+ 0.0000034245

¹⁾ CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie I, pag. 137.

²⁾ WINKELMANN, WIED. Ann. 9, pag. 208, 358. 1880.

EKHOLM¹⁾ hat die Beobachtungen von REGNAULT über Wasser ausführlich diskutiert und findet für die Gesamtwärme des Wassers in REGNAULT'schen Calorien

$$\lambda = 604.18 + 0.3360 t + 0.000136 t^2,$$

während in mittleren Calorien, von denen eine = 1.00358 REGNAULT'schen ist,

$$\lambda = 602.02 + 0.3348 t - 0.000135 t^2$$

wird.

8) Ausser den ausführlichen, oben angegebenen Versuchsreihen hat REGNAULT²⁾ noch einige Versuche angestellt, welche ihm nur die Gesamtwärme bei normaler Siedetemperatur λ_1 ergeben sollten. Er hatte dazu einen sehr einfachen Apparat construirt, bestehend aus einer Retorte, in der die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, und an deren Hals sich ein Schlangenrohr anschliesst, das in dem Calorimeter liegt. Mit diesem Apparat liessen sich in raschen Versuchen die Gesamtwärmen bestimmen. Die Resultate dieser Messungen waren

Amylalkohol $\lambda_1 = 211.78$	Brom $\lambda_1 = 50.95$
Terpentinöl 139.15	Zinnchlorid, Sn Cl_4 46.84
Citronenöl 160.49	Arsenchlorür, As Cl_3 69.74
Petroleum 149.87	Phosphorchlorür, PCl_3 67.24
Chloräthyl 97.70	Aethylacetat 154.49.
Jodäthyl 58.95	

Da REGNAULT die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten nicht gemessen hatte, konnte er die Verdampfungswärmen r daraus nicht berechnen.

9) Ungefähr gleichzeitig mit REGNAULT hatte ANDREWS³⁾ einige Verdampfungswärmen bei Atmosphärendruck r_1 bestimmt, die aber zum Theil erheblich kleinere Werthe lieferten, als sie REGNAULT gefunden hatte.

Brom $r_1 = 45.60$	Aethylalkohol $r_1 = 202.4$	Methylacetat $r_1 = 110.2$
Phosphorchlorür $r_1 = 51.42$	Jodmethyl $r_1 = 46.07$	Aethylacetat $r_1 = 92.68$
Zinnchlorid $r_1 = 30.53$	Jodäthyl $r_1 = 46.87$	Aethyloxalat $r_1 = 72.72$
Wasser $r_1 = 535.9$	Methyformiat $r_1 = 117.1$	
Schwefelkohlenstoff $r_1 = 86.67$	Aethylformiat $r_1 = 105.3$	

10) BERTHELOT⁴⁾ machte durch einen ähnlichen Apparat, wie der zuletzt von REGNAULT angeführte, die Verdampfungswärme r bei normaler Siedetemperatur zu einer leicht messbaren Grösse. In einer Glasflasche wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die Dämpfe gehen durch eine, den Boden der Flasche durchsetzende, eingeschmolzene Röhre in ein Schlangenrohr, welches in dem Calorimeter liegt. Auf diese Weise bestimmte BERTHELOT zum Theil allein, zum Theil mit OGIER, für eine Anzahl von Flüssigkeiten die normale Verdampfungswärme. Diese Bestimmungen und einige frühere, sowie auch diejenigen von OGIER allein sind folgende:

¹⁾ EKHOLM, Bihang till Handlingar Svensk. Akad. 15, Afd. I, No. 6. 1889; Beibl. 14, pag. 1082.

²⁾ REGNAULT, Exp. II, pag. 907.

³⁾ ANDREWS, POGG. Ann. 75, pag. 501. 1848.

⁴⁾ BERTHELOT, Compt. rend, 85, pag. 646. 1877.

Salpetersäureanhydrid ¹⁾	$r_1 = 44.81$	Aethylenoxyd ⁷⁾	$r_1 = 38.64$
Aldehyd ²⁾	$r_1 = 136.36$	Methylal ⁸⁾	$r_1 = 89.86$
Amylen ²⁾	$r_1 = 75.00$	Methylenchlorid ⁸⁾	$r_1 = 75.24$
Wässrige Salpetersäure ²⁾	$r_1 = 115.08$	Aethylidenchlorid ⁸⁾	$r_1 = 67.02$
Essigsäureanhydrid ³⁾	$r_1 = 66.1$	Ameisensäure ⁸⁾	$r_1 = 103.7$
Wasser ³⁾	$\lambda_1 = 636.2$	Methylformiat ⁸⁾	$r_1 = 115.2$
Chloral ³⁾	$r_1 = 54.10$	Aethylformiat ⁸⁾	$r_1 = 100.7$
Aethylbromid ⁴⁾	$r_1 = 61.65$	Wässrige Salpetersäure ⁸⁾	$r_1 = 115.08$
Aethylenbromid ⁴⁾	$r_1 = 43.78$	Untersalpetersäure ⁹⁾	$r_1 = 93.47$
Amylbromid ⁴⁾	$r_1 = 48.34$	Essigsäure ⁹⁾	$r_1 = 84.9$
Amylchlorid ⁴⁾	$r_1 = 56.34$	Brom ⁹⁾	$r_1 = 43.69$
Amyljodid ⁴⁾	$r_1 = 47.47$	Schwefelchlorid ¹⁰⁾	$r_1 = 49.37$
Diamylen ⁵⁾	$r_1 = 49.36$	Pyrosulfurylchlorür ¹¹⁾	$r_1 = 61.2$
Schwefelsäureanhydrid ⁶⁾	$r_1 = 147.35$	Chlorsulfonsäure ¹¹⁾	$r_1 = 109.9$

SCHIFF¹²⁾ construirte in ähnlicher Weise wie BERTHELOT einen sehr einfachen Apparat, um die Condensationswärme der Substanzen bei normalem Druck in einem Wassercalorimeter zu messen, wobei er namentlich die vorzeitige Condensation der Dämpfe vermied. Er stellte mit diesem Apparat eine Untersuchung über eine grosse Zahl von Substanzen zwischen dem Barometerstand 750.5 und 765.4 bei ihren normalen Siedetemperaturen an. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Verdampfungswärmen r_1 bei normaler Siedetemperatur.

	Ester-					
	Formiat	Acetat	Propionat	Butirat	Isobutirat	Valerat
Methyl . .	—	93.95	84.15	77.25	75.5	69.95
Aethyl . .	92.15	83.05	77.1	71.5	69.2	64.65
Propyl . .	85.25	77.3	71.5	66.2	63.9	61.2
Isobutyl . .	77.0	66.9	66.0	61.9	59.95	57.85
Isoamyl . .	71.65	66.35	63.05	59.4	57.65	56.2

Aromatische Stoffe.

	Benzol	Toluol	Aethylbenzol	Metaxylol	Propylbenzol	Mesitylen	Pseudocumol	Cymol
$r_1 =$	93.45	83.55	76.4	78.25	71.75	71.75	72.8	66.3

DIETERICI¹³⁾ liess Wasser unter niederem Druck direkt aus einem Eiscalorimeter verdampfen, und fand die Verdampfungswärme des Wassers bei $0^\circ r_0 = 596.8$

¹⁾ BERTHELOT, Annales de Chim. et phys. (5) 6, pag. 145. 1875.

²⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 118, 122. 1876.

³⁾ BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 529. 1877.

⁴⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 88, pag. 52. 1879.

⁵⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 89, pag. 119. 1879.

⁶⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 1510. 1880.

⁷⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 93, pag. 118. 1881.

⁸⁾ BERTHELOT u. OGIER, Compt. rend. 92, pag. 669, 769. 1881.

⁹⁾ BERTHELOT u. OGIER, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 382, 400, 410. 1883.

¹⁰⁾ OGIER, Compt. rend. 92, pag. 922. 1881.

¹¹⁾ OGIER, Compt. rend. 96, pag. 646. 1883.

¹²⁾ SCHIFF, LIEBIG. Ann. 234, pag. 338. 1886.

¹³⁾ DIETERICI, WIED. Ann. 37, pag. 494. 1889.

während sich aus der REGNAULT'schen Formel 606·7, aus der WINKELMANN'schen 589·5 ergibt. Dabei ist die DIETERICH'sche Zahl angegeben in mittleren Calorien ($\frac{1}{100}$ der Wärmemenge, welche 1 gr Wasser von 0° auf 100° bringt), während, wie erwähnt, die REGNAULT'sche Calorie diejenige ist, welche 1 gr Wasser von 15° um einen Grad erhöht.

13) In derselben Weise benutzte H. JAHN¹⁾ das Eiscalorimeter, indem er für eine Reihe von organischen Substanzen die Verdampfungswärme bei 0° dadurch bestimmte, dass er sie aus einem Eiscalorimeter durch erniedrigten Druck verdampfen liess. Seine Zahlen sind folgende:

Methylalkohol $r_0 = 292·22$	Aethylformiat $r_0 = 113·25$	Pentan . . $r_0 = 74·89$
Aethylalkohol $r_0 = 229·04$	Propylformiat $r_0 = 105·37$	Hexan . . $r_0 = 89·16$
Aethylenchlorid $r_0 = 85·40$	Methylacetat . $r_0 = 113·89$	Hexylen . $r_0 = 92·76$
Aethyliden- chlorid . . $r_0 = 76·77$	Aethylacetat . $r_0 = 102·14$	
	Benzol (fest) $r_0 = 136·72$	
	Benzol (flüssig) $r_0 = 107·63$	

Die Werthe $\frac{r_0}{\sqrt{k}} \frac{k-1}{k-2} \frac{1}{d}$ sollen sich nahezu constant = c erweisen, worin d die Dichtigkeit der Flüssigkeit, k die Dielektricitätsconstante ist, thun das aber durchaus nicht.

LIEBETANZ²⁾ hat mit dem Eiscalorimeter für einige Gemische von Alkohol und Wasser die Verdampfungswärme bestimmt.

14) Eine neue Methode zur Messung der Verdampfungswärmen ergab sich dadurch, dass fast gleichzeitig entsprechend dem Eiscalorimeter von verschiedenen Seiten Dampfcalorimeter construirt wurden. Solche wurden bekanntlich von JOLY³⁾, BUNSEN⁴⁾, NEESEN⁵⁾ in etwas verschiedener Weise ausgeführt.

Ein solches Dampfcalorimeter wurde von WIRTZ⁶⁾ zur Messung der Verdampfungswärmen bei normalem Druck in der Weise benutzt, dass er in dem Calorimeter selbst abgewogene Mengen der Flüssigkeiten verdampfen liess. Die Methode ergibt direkt nicht die ganze Gesamtwärme, auch nicht die Verdampfungswärme, sondern eine Wärmemenge, aus der man, wenn man die specifische Wärme der Flüssigkeit kennt, sowohl r als λ berechnen kann. Auf diese Weise fand WIRTZ:

Substanz	r_1	λ_1	Substanz	r_1	λ_1
Aceton	125·28	155·26	Tetrachlorkohlenstoff .	46·35	61·96
Aethyläther	88·39	106·99	Chloroform	58·49	72·82
Aethylalkohol . . .	205·07	254·67	Aethylacetat	84·28	125·62
Bromäthyl	60·37	68·45	Methylalkohol	267·48	307·01
Benzol	92·91	127·95	Schwefelkohlenstoff .	83·81	94·78

Die Zahlen sind fast durchweg kleiner als die der anderen Beobachter.

Von NEESEN⁷⁾ ist auch eine Messung von Verdampfungswärmen, offenbar

¹⁾ H. JAHN, OSTW. Zeitschr. 11, pag. 787. 1893.

²⁾ LIEBETANZ, Inaug.-Dissert. Breslau 1892, Beibl. 17, pag. 551.

³⁾ JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1886.

⁴⁾ BUNSEN, WIED. Ann. 31, pag. 1. 1887.

⁵⁾ NEESEN, WIED. Ann. 39, pag. 131. 1896.

⁶⁾ WIRTZ, WIED. Ann. 40, pag. 438. 1890.

⁷⁾ NEESEN, WIED. Ann. 45, pag. 821. 1892.

mit dem Dampfcalorimeter, angezeigt, aber, wie es scheint, nicht ausführlich publicirt worden¹⁾.

II. Verdampfungswärme verflüssigter Gase.

15) Die Verdampfungswärme verflüssigter Gase ist meistens nur in einzelnen speciellen Fällen und zwar gewöhnlich je für eine einzige Temperatur untersucht. REGNAULT²⁾ hatte eine ausführliche Untersuchung für eine grössere Anzahl von verflüssigten Gasen vollendet und hatte auch seine Beobachtungen schon redigirt, als die Belagerung von Paris durch die deutschen Armeen eintrat. Trotz der Fürsorge und Bemühungen, welche sich Kronprinz FRIEDRICH WILHELM gab, um diese Schätze zu erhalten, wurden die Apparate und Papiere von REGNAULT grösstentheils zerstört, worüber dieser an der angeführten Stelle einen ergreifenden Bericht giebt. Aus einigen geretteten Papieren konnte er seine Resultate über Ammoniak und Chlormethyl reproduciren, diejenigen über die schweflige Säure, über den Methyläther und über Schwefelwasserstoff sind verloren. Für die Kohlensäure hatte er seine Resultate schon vorher³⁾ veröffentlicht. Was er bestimmte, war nicht direkt die Verdampfungswärme r , noch die Gesamtwärme λ , sondern eine Wärmemenge r' , die folgendermaassen definiert ist:

Wenn 1 gr flüssiger Kohlensäure bei der Temperatur t und dem zugehörigen Druck P sich in Dampf verwandelt und dieser Dampf sich (gesättigt) zur Temperatur $\frac{t+t'}{2}$ mit dem zugehörigen Druck P' abkühlt, so ist r' die dabei von der Kohlensäure aufgenommene Wärme. Es war nun

	$r' =$	49.319	46.204	47.873 cal.
für	$P' =$	38416.0	40430.0	39657.0 mm

Dabei war

$t =$	15.627	17.575	16.751
$\frac{t+t'}{2} =$	13.576	15.772	15.009.

Es ist also, da $\frac{t+t'}{2}$ wenig von t abweicht, r' nahezu gleich der Verdampfungswärme bei $\frac{t+t'}{2}$.

Die Gesamtwärme in dem oben citirten Sinne lässt sich nur durch einige unbewiesene Nebenannahmen daraus berechnen; sie ist

$$\lambda = 45.93 \quad 50.25 \quad 51.06.$$

Ebenso war für Ammoniak

	$r' =$	293.8	292.4	297.5	290.3	292.4	293.2	298.0
	$\lambda =$	256.9	259.9	264.0	255.6	257.0	256.5	261.8
für	$P' =$	4276.9	5525.7	5616.3	5055.0	4890.0	4692.0	4742.0
und	$\frac{t+t'}{2} =$	10.90	15.529	16.00	12.94	11.90	10.725	11.04

¹⁾ Während des Druckes dieses Aufsatzes erschienen einige Arbeiten über die Verdampfungswärme, die hier nur citirt, aber nicht mehr im Text berücksichtigt werden können, nämlich: GRIFFITHS und Miss MARSHALL, the latent heat of evaporation of benzene, Phil. mag (5), 41, pag. 1. 1896. — Miss MARSHALL und W. RAMSAY, A method of comparing directly the heats of evaporation of different liquids at their Boiling-points, Phil. mag. (5) 41, pag. 38. 1896. — LONGUINE, sur la chaleur de vaporisation, Ann. chim. phys. (7) 7. Febr. 1896.

²⁾ REGNAULT, Ann. chim. phys. (4) 24, pag. 375. 1871.

³⁾ REGNAULT, Expériences III, pag. 925. 1870.

	$r' =$	297·3	299·9	301·9	297·4	297·7
	$\lambda =$	260·2	262·5	265·6	262·0	258·2
für	$P' =$	4592·0	4492·0	4743·0	4994·0	4230·0
und	$\frac{t + t'}{2} =$	10·15	9·52	10·99	12·60	7·80.

Endlich ergab sich für Chlormethyl

	$r' =$	89·73	87·73	90·44 cal.
	$\lambda =$	100·79	98·66	100·81
für	$P' =$	1040·0	1000·0	1082·0
und	$\frac{t + t'}{2} =$	21·169	20·081	22·252.

16) Eine einfache Methode, um die Verdampfungswärme condensirter Gase zu messen, ist von FAVRE und SILBERMANN¹⁾ schon 1853 angegeben und von FAVRE²⁾ 1874 benutzt worden. Sie besteht darin, dass das condensirte Gas frei unter Atmosphärendruck aus einem Gefäss verdampft, welches sich in dem Calorimeter befindet. Man beobachtet die fortlaufende Temperaturabnahme des Calorimeters und man sammelt das verdampfte Gas und hat dadurch die nothwendigen Angaben, um die Verdampfungswärme r_1 bei der normalen Siedetemperatur zu bestimmen. Auf diese Weise fanden FAVRE und SILBERMANN für schweflige Säure (Siedetemperatur $-10\cdot08$) $r_1 = 94\cdot56$ cal. Nachher fand FAVRE allein dafür bloss $r_1 = 88\cdot3$. Ferner fand er für Stickoxydul ($t = -87\cdot9$) $r_1 = 101\cdot0$ cal. feste Kohlensäure ($t = -78\cdot2$) $r_1 = 142\cdot2$ cal., für letztere also eine fast dreimal so grosse Zahl, als sie REGNAULT bei $t = +13$ gefunden hatte.

17) Dagegen bestimmte nachher CHAPPUIS³⁾ die Verdampfungswärmen einiger condensirter Gase direkt bei 0° , indem er sie in einem Eiscalorimeter verdampfen liess. Er fand auf diese Weise

Chlormethyl	$r_0 = 96\cdot9$	Kohlensäure	$r_0 = 56\cdot25$
Schweflige Säure	$r_0 = 91\cdot7$	Cyan	$r_0 = 103\cdot0$.

Da bei der kritischen Temperatur $r = 0$ sein muss, so würde man, wenn man annehmen könnte, dass sich r linear mit der Temperatur ändert, daraus den Verlauf der Verdampfungswärmen finden können. Man würde dann aber bei Kohlensäure für $t = +13^\circ$ nur erhalten $32\cdot6$, statt des von REGNAULT beobachteten $46-49$ und für $t = -78\cdot2$ würde man $199\cdot5$ erhalten, statt der von FAVRE beobachteten $142\cdot2$ cal. Also nimmt die Verdampfungswärme nicht linear mit steigender Temperatur ab, wenn die Resultate richtig sind.

18) Die Frage, ob die Verdampfungswärme eines condensirten Gases thatsächlich bei der kritischen Temperatur 0 wird, wie sie es theoretisch werden soll, und überhaupt wie sich die Verdampfungswärme mit der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes ändert, ist von MATHIAS⁴⁾ in Angriff genommen worden. Er löste die Frage dadurch, dass er ein Calorimeter von constanter Temperatur construirte. Er ersetzte nämlich in jedem Moment die Wärmemenge, welche das Wasser des Calorimeters an das verdampfende Gas abgab, dadurch, dass er Schwefelsäure in solchem Betrage in das Wasser eintropfen liess, dass

¹⁾ FAVRE und SILBERMANN, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 470. 1853.

²⁾ FAVRE, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 209. 1874.

³⁾ CHAPPUIS, Ann. chim. phys. (6) 15, pag. 498. 1888.

⁴⁾ MATHIAS, Journ. de phys. (2) 9, pag. 449. 1890.

die Temperatur des Wassers sich nicht merklich änderte. So konnte er zwischen 0° und den kritischen Temperaturen eine Reihe Messungen anstellen.

Es ergab sich in der That eine rapide Abnahme von r , wenn man sich der kritischen Temperatur näherte. Es war z. B. bei der Kohlensäure

t	r (cal.)	t	r (cal.)
0	56.25	22.04	31.80
7.25	50.26	28.13	19.35
13.69	42.02	30.59	7.26
16.45	40.35	30.82	3.72

Die Gesammtheit seiner Beobachtungen für Kohlensäure stellte MATHIAS dar durch die Formel

$$r^2 = 118.485 (31 - t) - 0.4707 (31 - t)^2$$

eine Formel, deren Form von CAILLETET und MATHIAS¹⁾ zuerst vorgeschlagen wurde²⁾.

In derselben Weise ergaben sich für Stickoxydul (kritischer Punkt 36.4°) folgende Werthe:

t	r	t	r
5.27	54.45	26.2	29.6
10.00	52.3	31.47	20.9
18.5	43.65		

Diese Beobachtungen wurden dargestellt durch

$$r^2 = 131.75 (36.4 - t) - 0.928 (36.4 - t)^2.$$

Für die schweflige Säure hatten CAILLETET und MATHIAS (l. c.) zwischen 0° und 20° Werthe gefunden, die sich darstellen liessen durch

$$r = 91.87 - 0.384 t,$$

so dass bei 0° $r = 91.87$ wird, in guter Uebereinstimmung mit CHAPPUIS.

III. Beziehung der Verdampfungswärme zu anderen Grössen.

19) Die mechanische Wärmetheorie giebt direkt, ohne jede Vernachlässigung, zwei Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme einer Substanz und anderen physikalischen Eigenschaften derselben, nämlich

$$1) \frac{dr}{dt} - c + h = \frac{r}{T}$$

$$2) r = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT} (s - \sigma).$$

In der ersten Formel bedeutet c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, h die des gesättigten Dampfes (s. o. pag. 484), in der zweiten Formel bedeutet P den Druck, s das spezifische Volumen des Dampfes, σ das der Flüssigkeit. Die erste Formel ist wegen der Schwierigkeit, h direkt zu messen, zur Prüfung nicht geeignet³⁾. Die andere Formel ist, wenn s gemessen war, meistentheils bestätigt gefunden worden.

¹⁾ CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 562. 1885.

²⁾ TROUTON hat (Journ. de phys. (3) 2, pag. 271. 1893) aus den Zahlen von Amagat über P und s eine Bestätigung dieser Werthe für r gefunden.

³⁾ PETERSEN fand sie für Wasser bei Temperaturen unter 0° bestätigt. Ofvers. Vetensk. Forhandl. 37, No. 2, pag. 53. 1878, Beibl. 2, pag. 399.

Wenn man in der Formel (2) σ gegen s vernachlässigt, und für s (bei dem Druck P und der Temperatur T) das MARIOTTE'sche Gesetz annimmt, nämlich

$$sP = RT, s_0P_0 = RT_0$$

setzt, also

$$s = \frac{RT}{P} = s_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}$$

einführt und für $T_0 = 273^\circ$, $P_0 = 1$ Atm. annimmt und statt s_0 setzt $\frac{1}{\delta_0 \cdot \mu}$, wo δ_0 das absolute Gewicht von 1 ccm H bei 0° und 1 Atm. und μ das Atomgewicht der Substanz ist, so wird

$$r\mu = \frac{P_0}{273 \delta_0 J} \cdot \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT}.$$

Beim normalen Siedepunkt T_1 der Substanz, wo $P = 1$ Atm. $= P_0$ ist, ist also die Verdampfungswärme r_1

$$r_1\mu = \frac{1}{273 \delta_0 J} T_1^2 \left(\frac{dP}{dT} \right)_1.$$

Wenn sich für verschiedene Substanzen in der Nähe des normalen Siedepunkts $\left(\frac{dP}{dT} \right)_1$ nahezu gleichmässig ändert, so ergibt sich daraus

$$\frac{r_1\mu}{T_1^2} = \text{const.}$$

Diese Formel ist von BOUTY¹⁾ aufgestellt worden.

20) Schon vorher hatte TROUTON²⁾ eine andere Relation aufgestellt, welche in derselben Bezeichnung lautet:

$$\frac{r_1\mu}{T} = \text{const.},$$

worin T_1 die normale Siedetemperatur, r_1 die dieser entsprechende Verdampfungswärme, μ das Molekulargewicht ist. Man erhält diese Formel ähnlich wie die BOUTY'sche, wenn man annimmt, dass für alle Flüssigkeiten nicht $\left(\frac{dP}{dT} \right)_1$ sondern $T_1 \left(\frac{dP}{dT} \right)_1$ nahezu constant ist.

TROUTON prüfte seine Formel an 24 Körpern und fand für alle Stoffe Werthe der Constanten zwischen 10.24 und 13.17. Nur bei Jod fand er nur die Hälfte, 6.41. Dieselbe Formel wurde nachher ausführlich von SCHIFF³⁾ in überraschender Weise bestätigt gefunden. Er untersuchte, wie oben gezeigt, 37 organische Stoffe (Ester und aromatische Stoffe) und fand die Grösse $\frac{\mu r_0}{T_0}$ sehr constant. Ihr Werth schwankte nur zwischen 19.8 und 21.1. Dagegen fand er die BOUTY'sche Regel durchaus nicht bestätigt, was schon DE HEEN⁴⁾ bemerkt hatte. Für Wasser wird die TROUTON'sche Constante 25.8. DE HEEN fand Werthe, die zwischen 20.6 und 26.3 schwanken. Die Constanz der Werthe bei SCHIFF hat übrigens nichts sehr Merkwürdiges, da die Grössen r_1 und T_1 selbst nicht sehr schwanken.

¹⁾ BOUTY, Journ. de phys. (2) 4, pag. 20. 1885.

²⁾ TROUTON, Phil. mag. (5) 18, pag. 54. 1884; Beibl. 8, pag. 643.

³⁾ SCHIFF, Lieb. Ann. 234, pag. 338. 1886.

⁴⁾ DE HEEN, Bull. Ac. Belg. (3) 9, pag. 281. 1885.

21) Die TROUTON'sche Regel, obwohl sie recht nahe übereinstimmende Resultate in den meisten Fällen giebt, ist doch nur als eine empirische Formel ohne tiefere Begründung anzusehen. Eine theoretisch gerechtfertigte Beziehung ist dagegen die, welche VAN DER WAALS¹⁾ aus seiner Zustandsgleichung abgeleitet hat (s. o. pag. 496). Danach ist die Grösse

$$\frac{r\mu}{\vartheta} = \text{const},$$

worin ϑ die kritische Temperatur der Substanz ist und worin die Verdampfungswärmen r für gleiche reducirte Temperaturen zu nehmen sind. VAN DER WAALS hat für die von REGNAULT untersuchten Substanzen, wie oben pag. 496

angeführt, eine angenäherte Constanz der Grösse $\frac{r\mu}{\vartheta}$ gefunden. Es seien ferner r_a und ρ_a die Verdampfungswärmen zweier Stoffe (mit den Molekulargewichten μ und ν und den kritischen Temperaturen t und ϑ) bei der reducirten Temperatur a und sie seien r_b und ρ_b bei der reducirten Temperatur b , so folgt:

$$\frac{r_a\mu}{t} = \frac{\rho_a\nu}{\vartheta}$$

$$\frac{r_b\mu}{t} = \frac{\rho_b\nu}{\vartheta},$$

also

$$\frac{r_a}{r_b} = \frac{\rho_a}{\rho_b}.$$

Daraus folgt, dass die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur für alle Substanzen dieselbe sein muss, falls man die Temperatur eben als reducirte Temperatur in Rechnung stellt. Diese Folgerung ist noch nicht geprüft worden.

22) Ausser diesen Beziehungen sind noch eine Reihe anderer von verschiedenen Autoren aufgestellt und zum Theil an den Beobachtungen erprobt worden. So leitet DE HEEN²⁾ aus seiner Theorie der Flüssigkeiten ab, dass

$$C_l - C_g = 1.333\alpha r,$$

worin C_l die spezifische Wärme im flüssigen, C_g die im gasförmigen Zustand, α der Ausdehnungscoefficient ist. Ferner ergibt sich aus Betrachtungen von NADEJDINE³⁾, dass

$$\frac{r}{c p} = \text{const}$$

für alle Flüssigkeiten sein soll, wo p der Druck ist, unter dem die Verdampfung vor sich geht, c die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist.

Andere theoretische Betrachtungen haben PUSCHL⁴⁾, WALTER⁵⁾, KRAJEWITSCH⁶⁾, JÄGER⁷⁾, ANTOINE⁸⁾, BAKKER⁹⁾ angestellt.

¹⁾ VAN DER WAALS, Continuität. Deutsch von ROTH. 1881.

²⁾ DE HEEN, Ann. chim. phys. (6) 5, pag. 83. 1883.

³⁾ NADEJDINE, Rep. Phys. 20, pag. 441. 1884; Beibl. 9, pag. 109.

⁴⁾ PUSCHL, Wien. Ber. (2), pag. 75. 1877; 82, pag. 1102. 1881.

⁵⁾ WALTER, WIED. Ann. 16, pag. 500. 1880.

⁶⁾ KRAJEWITSCH, EXNER's Rep. 26, pag. 581. 1890.

⁷⁾ JÄGER, Wien. Ber. 100, pag. 1122. 1891.

⁸⁾ ANTOINE, Ann. chim. phys. (6) 26, pag. 426. 1892.

⁹⁾ BAKKER, OSTWALD's Zeitschr. 10, pag. 558. 1892.

23) Eine merkwürdige Beziehung endlich hat TUMLIRZ¹⁾ gefunden. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit unter normalem Druck ist nach ihm, wenn sie nicht in Calorien, sondern in Kilogrammetern gemessen wird, gleich dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit in dem entwickelten Dampf. Da die Schallgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{k p}{\rho}}$$

ist, so ist

$$v^2 = \frac{k p}{\rho} = \frac{k p}{s_0 d} (1 + 0.00367 t).$$

Darin ist d die Dichte des Dampfes (bezogen auf Luft), t die Siedetemperatur, s_0 die Dichte der Luft bei 0° , $k = \frac{c_p}{c_v}$. Trägt man Zahlenwerthe ein, so wird aus der behaupteten Beziehung

$$J r_1 = v^2 = \frac{k p}{s_0 d} (1 + 0.00367 t)$$

nun

$$r_1 = 184.36 \frac{k}{d} (1 + \alpha t).$$

Folgendes sind die Belege für diese merkwürdige Beziehung.

Substanz	k	d	t	r_1 berechnet	r_1 beobachtet
Wasser	1.326	0.62182	100	537.4	536.5
Phosphorchlorür .	1.1205	4.7464	73.8	55.35	52.00
Zinnchlorid . . .	1.089	8.9654	113.89	31.77	30.53
Aether	1.097	2.0036	34.97	89.24	89.96—91.11
Aceton	1.091	2.5573	56.4	121.4	129.70
Benzol	1.129	2.6942	80.4	100.03	92.73
Chloroform . . .	1.1205	4.1244	60.16	61.12	61.11
Schwefelkohlenstoff .	1.221	2.6258	46.2	100.20	84.82—105.68(!) ²⁾
Bromäthyl	1.128	3.766	38.37	62.97	61.65
Chloräthyl	1.127	2.2269	12.5	97.61	92.36
Aethylacetat . . .	1.072	3.04	76	83.12	92.6—112.02
Aethylalkohol . .	1.133	1.589	78.4	169.1	202—209 (!)
Terpentinöl . . .	1.0295	4.706	159.15	63.87	64.12

Da jedoch die Schallgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur zunimmt, die Verdampfungswärme abnimmt, so ist diese numerische Uebereinstimmung trotzdem wohl nur ein Zufall.

GRAETZ.

¹⁾ TUMLIRZ, Wien. Ber. 101, pag. 184. 1892.

²⁾ REGNAULT giebt 84.82, PERSON 105.68!