

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Ungesättigte Dämpfe

Ungesättigte Dämpfe.

I. Allgemeines. Dampfdichte.

1) Wenn ein Dampf von einer Flüssigkeit getrennt wird und nun Volumenvergrößerungen oder Temperaturerhöhungen unterworfen wird, so bleibt er nicht mehr gesättigt, sondern wird ungesättigter oder überhitzter Dampf. Wird bei constanter Temperatur das Volumen des Dampfes vergrößert, so nimmt sein Druck ab, ähnlich wie es der Druck eines Gases thut. Wird umgekehrt ungesättigter Dampf bei constanter Temperatur comprimirt, so wächst sein Druck. Aber dieser wächst nur so lange, bis er gleich dem Druck P des gesättigten Dampfes (bei dieser Temperatur) geworden ist. Denn dann schlägt sich der Dampf in flüssiger Form nieder und hört auf, ungesättigter Dampf zu sein. Wird ferner ungesättigter Dampf bei constantem Volumen erhitzt, so steigt sein Druck an, nähert sich nach dem MARIOTTE'schen Gesetz. Der Dampf ist dann überhitzt. Bei jeder Temperatur aber ist der Druck des überhitzten Dampfes kleiner als es der Druck des gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur wäre. Der Zusammenhang zwischen Volumen v , Druck p und Temperatur T eines ungesättigten Dampfes ist in erster, aber wenig genügender, Annäherung durch das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz gegeben:

$$pv = RT.$$

Darin ist R eine Constante, die für jeden Dampf proportional der angewendeten Menge Substanz und umgekehrt proportional der Dampfdichte (bezogen auf Luft oder Wasserstoff) ist. Bezeichnet man mit m die angewendete Menge (in Kilogrammen), mit l die Dampfdichte (bezogen auf Luft) und misst man die Volumina in m^3 , die Drucke in $\frac{kgm}{m^2}$, so ist

$$R = \frac{m \cdot 29 \cdot 27}{l}.$$

Bezeichnet man die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff $H_2 = 2$, mit λ so ist ja $\lambda = 14 \cdot 44 l$ und es wird dann einfach in runder Zahl

$$R = \frac{2m}{\lambda}.$$

2) Wenn für die Luft (resp. für H) die genaue Gültigkeit des MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetzes angenommen wird, so muss jeder Dampf, wenn er ebenfalls dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz genau folgt, eine bestimmte Zahl als Dampfdichte ergeben, bei welcher Temperatur t und bei welchem Druck resp. Volumen man ihn auch mit Luft vergleicht. Weicht aber der Dampf vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz ab, so muss seine Dampfdichte sich anders ergeben, je nach den Temperaturen und Drucken, bei denen man sie bestimmt.

Um constante Zahlen für die Dampfdichten zu erhalten, ist es nothwendig, die Dämpfe in erheblich überhitztem Zustand zu untersuchen, da die Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes um so mehr zutrifft, je weiter der Dampf von der Sättigung entfernt ist.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte sind Bd. I, pag. 148, angegeben. In der That liefern diese Methoden auch für die meisten Substanzen constante Werthe für l , unabhängig davon, bei welcher Temperatur und bei

welchem Volumen die Dämpfe untersucht werden, falls man nur die eben angegebene Bedingung einhält.

3) Falls man Abweichungen von der Constanz bemerkt so können diese entweder darauf beruhen, dass das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz nicht erfüllt ist, oder dass der Dampf nicht in allen Zuständen aus denselben Molekülen zusammengesetzt ist, sondern Dissociationen oder Aggregationen erleidet. In der That treten beide Umstände auf. Man bezeichnet diejenigen Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, als Körper mit anomaler Dampfdichte. Diese Körper zeigen nicht nur variable Dampfdichten, sondern sie geben auch stets zu grosse Werthe für dieselben. Die Dampfdichten, bezogen auf $H = 2$, müssen ja dem Molekulargewicht der Körper nach dem AVOGADRO'schen Gesetz gleich sein. Nun hatte zunächst BINEAU¹⁾ gezeigt, dass einige Dampfdichten, namentlich von Essigsäure, Phosphor- und Ammoniaksalzen (z. B. Salmiak) stets zu grosse Werthe ergeben und dass diese mit steigendem Druck in einem Maasse zunehmen, welches nicht auf Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz zurückzuführen schien. Es wurde daher bald darauf von CANNIZARO, KOPP, KEKULÉ²⁾ (1857—1858) die Hypothese aufgestellt, dass diese anomalen Dampfdichten durch Dissociation der Dämpfe zu erklären seien, gegen welche Ansicht sich aber DEVILLE³⁾ aussprach. Eine grosse Anzahl weiterer Substanzen mit abnormer Dampfdichte untersuchten CAHOURS⁴⁾ und WÜRTZ⁵⁾. Es seien unter diesen das Phosphorpentachlorid, das Bromamylen und das Chloralhydrat genannt. Alle diese anomalen Dampfdichten lassen sich durch einen Zerfall der Moleküle in Theilmolekeln erklären, obwohl diese Erklärung nicht die einzig mögliche ist.

Während nämlich HORSTMANN⁶⁾ die Annahme des Zerfalls in Theilmoleküle zur Erklärung der abnormen Dampfdichten sorgfältig durchführte, nahm NAUMANN⁷⁾ an, dass nicht mehr Moleküle, sondern Moleküle mit grösserem Gewicht, Doppel- oder mehrfache Moleküle die grössere Dampfdichte erzeugen. Aus der Beobachtung der Dampfdichte allein ist dieses Dilemma nicht zu entscheiden. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand s. u.

4) Eine besondere Bedeutung hat die Frage nach der Dampfdichte der Körper und nach ihrer Veränderlichkeit dadurch gewonnen, dass sie auf elementare Körper in Dampfform angewendet wurde. So fanden MENSCHING und V. MEYER⁸⁾ aus der Dampfdichte, dass Zink einatomig ist. Joddampf zeigte veränderliche Dampfdichte und die Untersuchungen namentlich von V. MEYER und CRAFTS⁹⁾ zielen darauf hin, die etwaige Zusammengesetztheit des Jods zu constatiren. Dieselben Untersuchungen stellte BILTZ für den Schwefeldampf¹⁰⁾ an.

Diese mehr chemischen Fragen können hier nur erwähnt werden.

1) BINEAU, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 226. 1845.

2) LOTHAR MEYER, Moderne Theorien der Chemie, pag. 71. 1876.

3) DEVILLE, Compt. rend. 56, pag. 733. 1863.

4) CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 373. 1847.

5) WÜRTZ, LIEB. Ann. 135, pag. 315. 1865.

6) HORSTMANN, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 51, 1868.

7) NAUMANN, LIEB. Ann. 155, pag. 325. 1871.

8) MENSCHING u. V. MEYER, Chem. Ber. 19, pag. 3295. 1886.

9) CRAFTS u. MEYER, Compt. rend. 92, pag. 39. 1881. — FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. 106, pag. 1764. 1888; 107, pag. 301. 1888.

10) BILTZ, Chem. Ber. 21, pag. 2013. 1888.

II. Das Verhalten der Dämpfe in Bezug auf die Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC.

5) Nachdem REGNAULT für einige Gase die Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz experimentell genau festgestellt hatte, zeigte er¹⁾, dass Wasserdampf in niedrigen Temperaturen (30—55°) sich erst dann wie ein Gas verhalte, wenn der Druck nur 0·8 von dem Maximaldruck für die betreffende Temperatur betrage. Andere Versuche von BINEAU²⁾ (an Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure), CAHOURS³⁾, HIRN⁴⁾ (an Wasser), HORSTMANN⁵⁾ (an Schwefelkohlenstoff und Aether) zeigten ebenfalls starke Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz an. HERWIG⁶⁾ stellte in einer ausführlichen Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen Messungen über den Zusammenhang zwischen p und v an für die Substanzen: Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Wasser, Bromäthyl. Er bestimmte das Produkt $p v$ vom Sättigungspunkt (PV) an, bis zu solch grossen Volumina, bei denen das Produkt constant ist ($p_1 v_1$), wo also der Dampf dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt.

Die Grösse $\frac{p_1 v_1}{PV}$ liess sich als proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur darstellen

$$\frac{p_1 v_1}{PV} = c\sqrt{T}$$

und zwar ergab sich die Constante c für alle 6 untersuchten Substanzen gleich 0·0595. Indess ist die Richtigkeit dieser Beziehungen später widerlegt worden. Das Temperaturintervall der HERWIG'schen Beobachtungen war klein (+ 8·0° bis 69·9°). SCHOOP⁷⁾ fand später, dass die Constante c mit wachsender Temperatur abnimmt, während sie in dem von HERWIG benutzten Intervall sich auch ihm als constant erwies. Noch grössere Abweichungen fand BATTELLI, der ein sehr grosses Temperaturintervall benutzte, so dass die HERWIG'sche Beziehung heute als ungültig aufgegeben werden muss.

6) Eine systematische Untersuchung des Verhaltens der Dämpfe bis zu hohen Temperaturen und Drucken wurde zunächst von ANDREWS⁸⁾ an der Kohlensäure vorgenommen, dem sich bald JANNSEN⁹⁾ mit einer entsprechenden Untersuchung des Stickoxyduls anschloss. Die weiteren Beobachtungen über Dämpfe oberhalb des kritischen Punktes, also über Gase, sind in Bd. I, pag. 503 ff., angeführt worden. Es sollen daher hier nur die damals nicht behandelten Arbeiten besprochen werden. Die ausführlichsten Messungen rühren von RAMSAY und YOUNG und von BATTELLI her. Dieselben haben die Isothermen in vielen Fällen bis zur kritischen Temperatur verfolgt. AMAGAT, von dessen Untersuchungen schon Bd. I (l. c.) viel die Rede war, hat dieselben nun bis zu sehr hohen Drucken ausgedehnt¹⁰⁾ und zwar für Kohlensäure, Aethylen, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff,

1) REGNAULT, Mémoires de l'Institut 26, pag. 700. 1862.

2) BINEAU, Compt. rend. 19, pag. 767. 1844.

3) CAHOURS, Compt. rend. 20, pag. 51. 1845.

4) HIRN, Théorie mécanique de la chaleur.

5) HORSTMANN, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 51. 1868.

6) HERWIG, POGG. Ann. 137, pag. 17. 1869.

7) SCHOOP, WIED. Ann. 12, pag. 569. 1881.

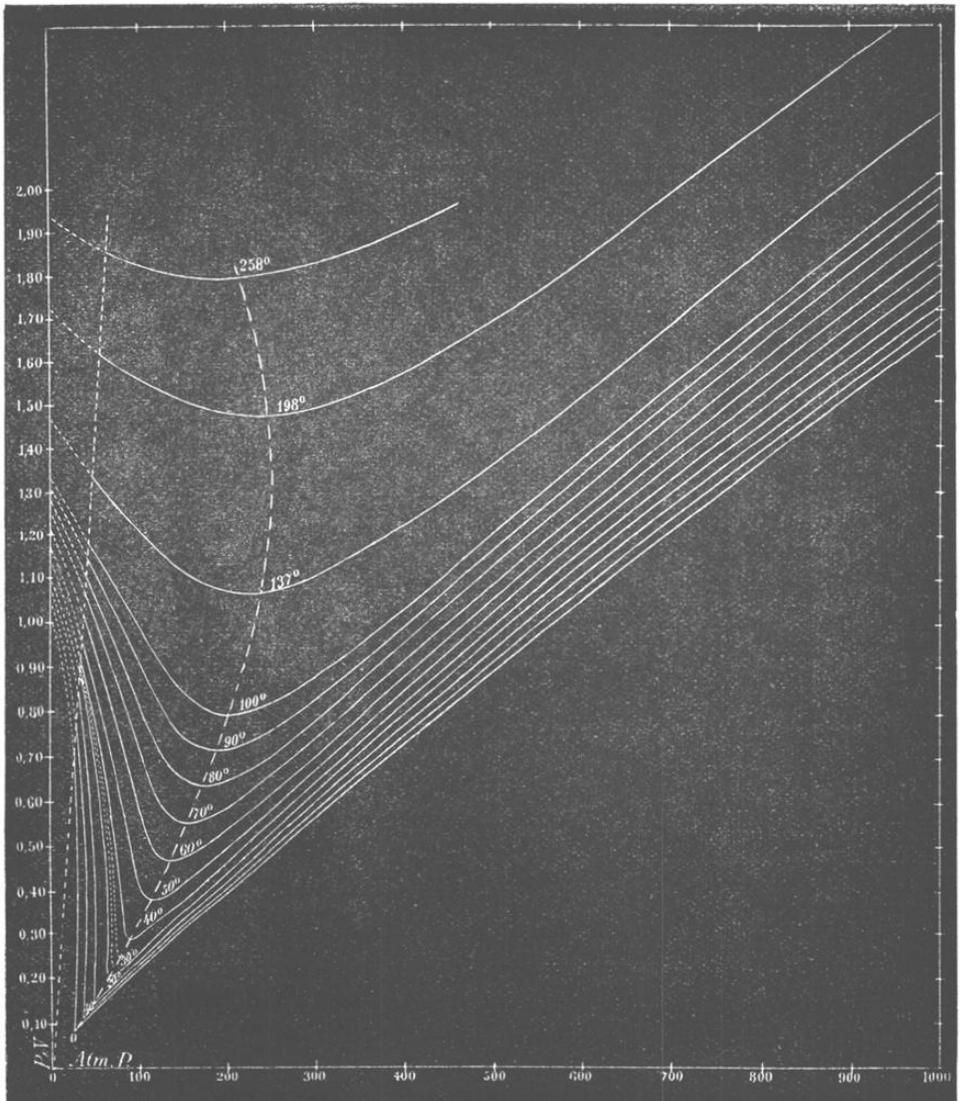
8) ANDREWS, Phil. mag. (5) 1, pag. 78. 1877.

9) JANNSEN, Rep. Brit. Assoc. 1876, pag. 211.

10) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 1. 1893.

Luft. Seine Beobachtungen erstrecken sich zum Theil von 0° bis 258° und von 1 bis 3000 Atm. Sie sind bei weitem die umfangreichsten, welche in diesem Gebiet vorliegen.

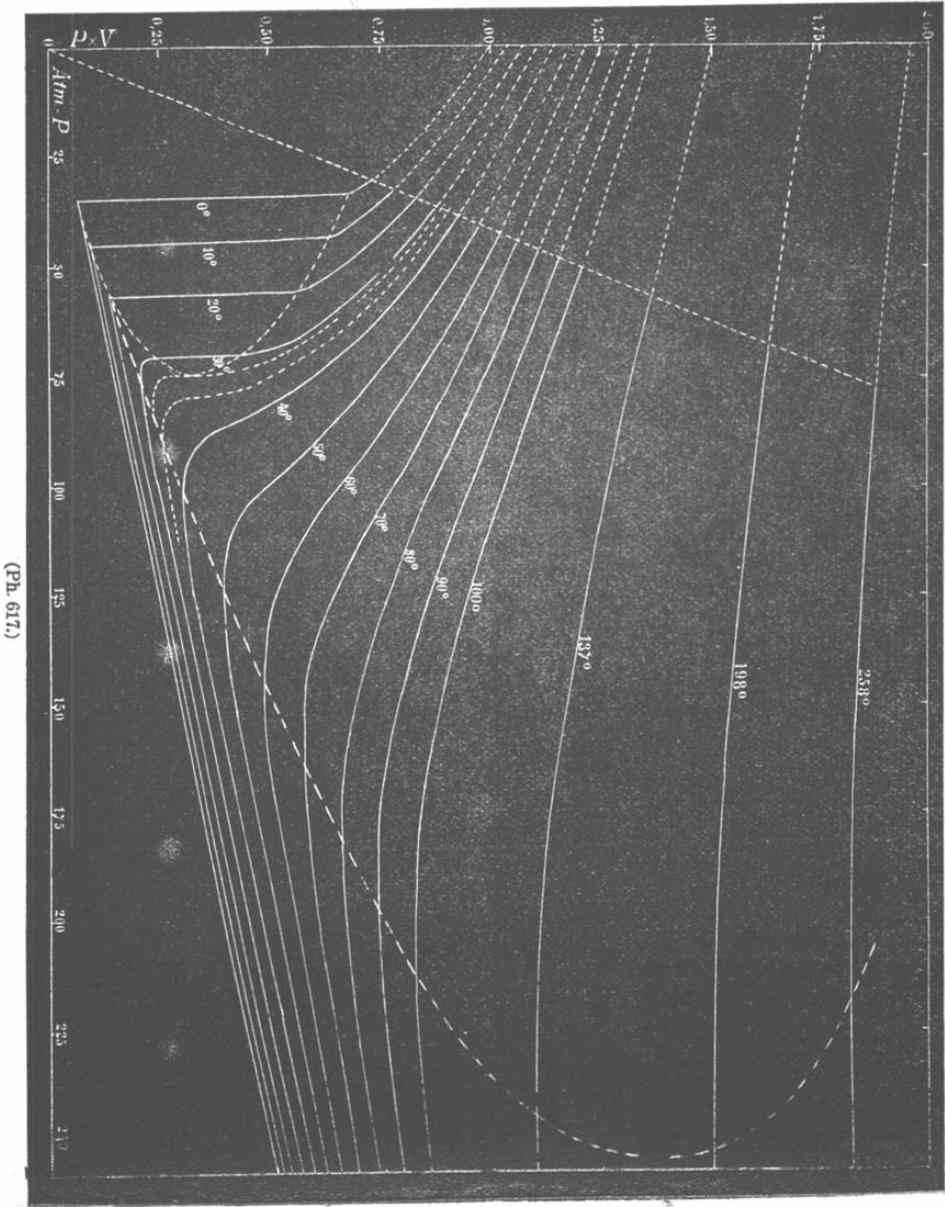
Der allgemeine Charakter der Curven, welche die Abweichungen vom



(Ph. 616.)

MARIOTTE'Schen Gesetz darstellen, ist in Fig. 616 und 617 gegeben. Diese Figuren beziehen sich auf die Kohlensäure und sind die graphischen Darstellungen der AMAGAT'Schen Versuche. Als Abscissen sind in ihnen die Drucke p in Atmosphären, als Ordinaten die Grössen pv genommen, wobei als Volumeneinheit diejenige gilt, welche die Substanz (etwa 1 Kilo derselben) beim Druck $P = 1$ Atm. und bei der Temperatur $t = 0$ einnimmt. Beobachtet man in Fig. 616 die unterste Isotherme, welche zur Temperatur 0° gehört, so findet

man, dass $p v$ vom Werthe 1 (bei 1 Atm.) an zuerst rapid abnimmt, die Kohlensäure wird dann sehr bald flüssig. Man sieht thatsächlich in Fig. 617, welche die Details bei tieferen Temperaturen deutlicher zeigt, bei 0° und überhaupt bis zur kritischen Temperatur vertikale gerade Linien, welche der Verflüssigung ent-



sprechen. Der allgemeine Charakter der Curven spricht sich erst bei Temperaturen über 31° , über der kritischen, aus. Nehmen wir also die Isotherme 50° in Fig. 616, so beginnt $p v$ mit dem Werth 1.18 (bei 1 Atm.), sinkt rasch bis 0.38 bei weniger als 100 Atm., um dann wieder zu wachsen, den Anfangswerth 1.18 zwischen 500 und 600 Atm. zu erreichen, aber noch viel höhere Werthe anzu-

nehmen. Jede Curve $p v$ hat so ein bestimmtes Minimum. Diese Minima werden um so flacher, je höher die Temperatur steigt. Bei sehr hohen Temperaturen nähern sich die Curven geraden Linien, welche der Abscissenaxe parallel sind. Bei Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes müssten die Curven für $p v$ natürlich alle solche Geraden darstellen.

Die Orte der Minima der einzelnen Isothermen sind in Fig. 616 durch eine punktirte Linie verbunden. Diese Curve geht zunächst zu höheren Drucken über, aber zwischen 137 und 198° krümmt sie sich wieder rückwärts. Deutlicher ist diese parabelförmige Curve noch in Fig. 617 zu sehen. Ihre Fortsetzung durch den flüssigen Theil benutzte WROBLEWSKI (s. u., ob mit Recht, ist mindestens zweifelhaft), um die Verflüssigungsdrucke und Temperaturen des Wasserstoffs zu bestimmen. In Fig. 617 sieht man noch eine punktirte parabelförmige Curve, zwischen 0° und der kritischen Temperatur. Sie begrenzt die geradlinigen Verflüssigungstheile der Curve. Dass sie Parabelform hat, ist von CAILLETET und MATHIAS (s. o.) zuerst behauptet worden.

In derselben Weise, wie es hier für die Kohlensäure von AMAGAT geschehen ist, lassen sich für alle untersuchten Substanzen die Curven zeichnen. Ihr Verlauf ist überall ziemlich derselbe. Ueber die Darstellung dieser Curven durch Formeln s. u.

8) Es sollen nun im Folgenden die Beobachtungsergebnisse zusammengestellt werden, soweit sie sich auf ein grösseres Intervall der Temperaturen und Drucke erstrecken, und zwar für folgende Substanzen:

<i>A</i> Kohlensäure	<i>H</i> Aethylen
<i>B</i> Luft	<i>I</i> Aether
<i>C</i> Sauerstoff	<i>K</i> Methylalkohol
<i>D</i> Schwefelkohlenstoff	<i>L</i> Aethylalkohol
<i>E</i> Stickstoff	<i>M</i> Propylalkohol
<i>F</i> Wasser	<i>N</i> Essigsäure
<i>G</i> Wasserstoff	

A. Kohlensäure.

9) AMAGAT¹⁾ hat in sorgfältigster Weise die Isothermen der Kohlensäure in den Grenzen der Temperatur 0° und 258° und in dem Druckintervall von 1 Atm. bis 1000 Atm. untersucht. In der folgenden Tabelle auf pag. 845 sind die Werthe von $p v$ für alle untersuchten Temperaturen und Drucke angegeben. Dabei ist als Einheit des Druckes 1 Atm. genommen und als Einheit des Volumens dasjenige, welches 1 Kilo gasförmige Kohlensäure bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre einnimmt. Daher ist $p v = 1$ für $t = 0^\circ$ und $p = 1$ (Tabelle pag. 845).

10) Im Intervall von 1 bis 50 Atm. sind in dieser Tabelle keine Zahlen enthalten und auch in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur, wo sich $p v$ merkwürdig verhält, sind die Beobachtungen hierbei nicht sehr zahlreich. Die Ergänzungen für diese Umstände sind in der Tabelle auf pag. 846 gegeben, welche im Uebrigen ganz so eingerichtet ist, wie die erste. (Tabelle pag. 846.)

¹⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 52. 1893.

Werthe von ρv

ρ (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
1	1·0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0·1050	0·1145	0·6800	0·7750	0·8500	0·9200	0·9840	1·0430	1·0960	1·1530	1·2065	1·3800	—	—
75	0·1535	0·1630	0·1800	0·2190	0·6200	0·7470	0·8410	0·9180	1·0880	1·0515	1·1180	1·3185	1·6150	1·8670
100	0·2020	0·2130	0·2285	0·2550	0·3090	0·4910	0·6610	0·7770	0·8725	0·9535	1·0300	1·2590	1·5820	1·8470
125	0·2490	0·2620	0·2785	0·3000	0·3350	0·3950	0·5100	0·6430	0·7590	0·8580	0·9470	1·2050	1·5530	1·8310
150	0·2950	0·3090	0·3260	0·3460	0·3770	0·4190	0·4850	0·5750	0·6805	0·7815	0·8780	1·1585	1·5295	1·8180
175	0·3405	0·3550	0·3725	0·3930	0·4215	0·4570	0·5055	0·5730	0·6515	0·7410	0·8320	1·1230	1·5100	1·8095
200	0·3850	0·4010	0·4190	0·4400	0·4675	0·5000	0·5425	0·5955	0·6600	0·7315	0·8145	1·0960	1·4960	1·8040
225	0·4305	0·4455	0·4655	0·4875	0·5130	0·5425	0·5825	0·6285	0·6815	0·7460	0·8175	1·0835	1·4890	1·8035
250	0·4740	0·4900	0·5100	0·5385	0·5580	0·5865	0·6250	0·6670	0·7135	0·7690	0·8355	1·0810	1·4870	1·8060
275	0·5170	0·5340	0·5545	0·5775	0·6040	0·6330	0·6675	0·7070	0·7515	0·8015	0·8600	1·0885	1·4875	1·8115
300	0·5595	0·5775	0·5985	0·6225	0·6485	0·6765	0·7100	0·7485	0·7900	0·8375	0·8900	1·1080	1·4935	1·8200
350	0·6445	0·6640	0·6850	0·7090	0·7365	0·7650	0·7980	0·8325	0·8725	0·9135	0·9615	1·1565	1·5210	1·8465
400	0·7280	0·7475	0·7710	0·7950	0·8230	0·8515	0·8840	0·9180	0·9560	0·9960	1·0385	1·2175	1·5630	1·8830
450	0·8090	0·8310	0·8550	0·8800	0·9075	0·9365	0·9690	1·0035	1·0400	1·0775	1·1190	1·2880	1·6160	1·9280
500	0·8905	0·9130	0·9380	0·9630	0·9900	1·0210	1·0540	1·0880	1·1250	1·1600	1·2005	1·3620	1·6775	—
550	0·9700	0·9935	1·0200	1·0465	1·0740	1·1035	1·1370	1·1720	1·2085	1·2430	1·2830	1·4400	1·7450	—
600	1·0495	1·0730	1·0995	1·1275	1·1570	1·1865	1·2190	1·2540	1·2900	1·3265	1·3655	1·5180	1·8120	—
650	1·1275	1·1530	1·1800	1·2075	1·2375	1·2680	1·3010	1·3360	1·3725	1·4085	1·4475	1·5960	1·8935	—
700	1·2055	1·2325	1·2590	1·2890	1·3190	1·3500	1·3825	1·4170	1·4535	1·4900	1·5285	1·6760	1·9560	—
750	1·2815	1·3105	1·3395	1·3700	1·4000	1·4315	1·4640	1·4985	1·5335	1·5705	1·6100	1·7565	2·0330	—
800	1·3580	1·3870	1·4170	1·4475	1·4790	1·5105	1·5435	1·5780	1·6140	1·6505	1·6890	1·8355	2·1080	—
850	1·4340	1·4625	1·4935	1·5245	1·5570	1·5885	1·6225	1·6575	1·6925	1·7285	1·7680	1·9150	2·1860	—
900	1·5090	1·5385	1·5685	1·6000	1·6325	1·6650	1·6995	1·7345	1·7710	1·8075	1·8460	1·9940	2·2600	—
950	1·5830	1·6115	1·6430	1·6740	1·7065	1·7395	1·7745	1·8100	1·8470	1·8845	1·9230	2·0720	2·3350	—
1000	1·6560	1·6850	1·7160	1·7480	1·7800	1·8140	1·8475	1·8840	1·9210	1·9590	1·9990	2·0720	—	—

Werthe von $p v$

p Atm.	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
31	0.7380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	0.7100	0.7860	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0.6930	0.7750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	0.0750	0.7640	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0.0790	0.7420	0.8350	0.8820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	0.7050	0.7895	0.8590	0.8750	0.8920	0.9235	—	—	—	—	—	—
44	—	0.6490	0.7490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0.1050	0.7380	0.8190	0.8350	0.8525	0.8880	0.9520	0.9110	1.0660	—	—	—
48	0.1050	—	0.7060	0.7930	—	—	0.8670	0.9330	0.9995	1.0520	—	—	—
50	—	0.1145	0.6800	0.7750	0.7920	0.8155	0.8525	0.9210	0.9840	1.0430	1.0980	1.1535	1.2070
53	—	—	0.6370	0.7460	—	—	0.8300	0.9020	0.9680	1.0280	1.0850	1.1420	1.1960
55	—	—	0.6020	0.7260	0.7455	0.8720	0.8135	0.8890	0.9570	1.0185	1.0760	1.1240	1.1785
56	—	—	0.5800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57	—	—	0.1480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	0.1520	0.6680	0.6935	0.7245	0.7720	0.8555	0.9285	0.9940	1.0540	1.1130	1.1710
65	—	—	—	0.5950	0.6290	0.6690	0.7260	0.8200	0.8990	0.9690	1.0325	1.0930	1.1530
68	—	—	—	0.5350	0.5780	0.6310	0.6950	0.7970	0.8810	0.9530	1.0190	1.0810	1.1420
70	—	—	—	0.4800	0.5400	0.6020	0.6730	0.7820	0.8685	0.9430	1.0100	1.0790	1.1350
71	—	—	—	0.2350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	0.2230	0.4910	—	—	—	—	—	—	—	—
73	—	—	—	—	0.4600	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	—	—	0.2190	0.4050	0.5310	—	—	—	—	—	—	—
74.5	—	—	—	—	0.3400	—	—	—	—	—	—	—	—
75	—	—	—	0.2190	0.2680	0.5100	0.6130	0.7410	0.8360	0.9170	0.9880	1.0535	1.1180
76	—	—	—	—	0.2495	0.4850	—	—	—	—	—	—	—
78	—	—	—	0.2205	0.2410	0.4200	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	0.2225	0.2410	0.3180	0.5400	0.7000	0.8030	0.8900	0.9660	1.0335	1.1005
82	—	—	—	—	—	0.2810	0.5030	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	0.2670	0.4350	0.6510	0.7690	0.8630	0.9425	1.0135	1.0835
90	—	—	—	—	—	0.2650	0.3410	0.5990	0.7340	0.8350	0.9190	0.9935	1.0635
95	—	—	—	—	—	—	0.3140	0.5460	0.6980	0.8660	0.9660	1.0480	1.1350
100	—	—	—	—	—	—	0.3090	0.4910	0.6610	0.7770	0.8720	0.9540	1.0305
110	—	—	—	—	—	—	0.3130	0.4170	0.5880	0.7210	0.8249	0.9140	0.9970

B. Luft.

11) AMAGAT¹⁾ hat für Luft die Isothermen bei 0·0°; 15·70°; 99·40°; 200·4° in dem Druckintervall von 1 bis 1000 Atm. bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Produkte $p v$ und v selbst zugegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige gilt, welches 1 Kilo Luft bei 0° und 1 Atm. einnimmt.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0·0°		15·70°		99·40°		200·4°	
	$p v$	v						
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9730	0·009730	1·0460	0·010460	1·4030	0·014030	—	—
150	0·9840	0·006560	1·0580	0·007053	1·4310	0·009540	1·8430	0·001229
200	1·0100	0·005050	1·0855	0·005427	1·4670	0·007335	1·8860	0·009430
250	1·0490	0·004196	1·1260	0·004504	1·5110	0·006044	1·9340	0·007736
300	1·0975	0·003658	1·1740	0·003913	1·5585	0·005194	1·9865	0·006622
350	1·1540	0·003297	1·2250	0·003500	1·6085	0·004596	2·0410	0·005831
400	1·2145	0·003036	1·2835	0·003209	1·6625	0·004156	2·0960	0·005240
450	1·2765	0·002837	1·3460	0·002991	1·7200	0·003822	2·1530	0·004785
500	1·3400	0·002680	1·4110	0·002822	1·7815	0·003563	2·2110	0·004422
550	1·4040	0·002553	1·4740	0·002680	1·8440	0·003353	2·2700	0·004127
600	1·4700	0·002450	1·5375	0·002563	1·9060	0·003177	2·3300	0·003883
650	1·5365	0·002363	1·6015	0·002464	1·9670	0·003026	2·3900	0·003677
700	1·6020	0·002288	1·6670	0·002381	2·0300	0·002900	2·4515	0·003502
750	1·6690	0·002225	1·7340	0·002312	2·0930	0·002790	2·5130	0·003351
800	1·7345	0·002168	1·8000	0·002250	2·1555	0·002694	2·5750	0·003219
850	1·7990	0·002116	1·8655	0·002194	2·2180	0·002609	2·6370	0·003102
900	1·8640	0·002071	1·9300	0·002144	2·2830	0·002537	2·7000	0·003000
950	1·9280	0·002030	1·9960	0·002101	2·3490	0·002473	2·7640	0·002903
1000	1·9920	0·001992	2·0600	0·002060	2·4150	0·002415	2·8280	0·002828

12) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 34) für die 3 Temperaturen 0°, 15·7°, 45·10° die Isothermen der Luft bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. beobachtet. Für die Temperatur 0° ist in folgender Tabelle sowohl $p v$ wie v selbst, für die beiden anderen Temperaturen bloss v (in den oben bezeichneten Einheiten) angegeben.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0°		15·7°	45·10°
	$p v$	v	v	v
1	1·0000	1·00000	—	—
100	0·9730	0·0097300	—	—
200	1·0100	0·0050300	—	—
300	1·0975	0·0036580	—	—
400	1·2145	0·0030360	—	—
500	1·3400	0·0026800	—	—
600	1·4700	0·0024500	—	—
700	1·6037	0·0022910	0·0023840	0·00
800	1·7368	0·0021710	0·0022515	0·0023875

¹⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 40. 1893.

p Atm.	0°		15·7°	45·10°
	$p v$	v	v	v
900	1·8675	0·0020750	0·0021470	0·0022710
1000	1·9990	0·0019990	0·0020615	0·0021765
1100	2·1329	0·0019390	0·0019920	0·0020970
1200	2·2596	0·0018830	0·0019330	0·0020300
1300	2·3842	0·0018340	0·0018800	0·0019700
1400	2·5081	0·0017915	0·0018340	0·0019170
1500	2·6310	0·0017540	0·0017935	0·0018715
1600	2·7528	0·0017205	0·0017570	0·0018325
1700	2·87385	0·0016905	0·0017250	0·0017965
1800	2·9916	0·0016620	0·0016950	0·0017625
1900	3·1103	0·0016370	0·0016680	0·0017330
2000	3·2260	0·0016130	0·0016430	0·0017050
2100	3·34005	0·0015905	0·0016290	0·0016785
2200	3·4540	0·0015700	0·0015980	0·0016640
2300	3·56615	0·0015505	0·0015780	0·0016325
2400	3·6804	0·0015335	0·0015595	0·0016120
2500	3·79125	0·0015165	0·0015420	0·0015935
2600	3·9000	0·0015000	0·0015250	0·0015755
2700	4·00815	0·0014845	0·0015100	0·0015575
2800	4·1146	0·0014695	0·0014950	0·0015410
2900	4·2195	0·0014550	0·0014805	0·0015250
3000	4·3230	0·0014410	0·0014660	0·0015095

13) WITKOWSKI¹⁾ hat für Luft bis zur tiefen Temperatur -145° den Ausdehnungscoefficienten bei constantem Druck gemessen. Nach dem Bericht in den Beiblättern soll der Ausdehnungscoefficient bei jeder Temperatur mit wachsendem Druck bis zu einem Maximum wachsen und dann wieder abnehmen. Aus den dort angeführten Zahlen geht dieses Verhalten aber durchaus nicht klar hervor. Die Grösse $p v$ soll ein Minimum haben für folgende Werthe von p und t

$t = 100^\circ$	$p < 10$ Atm.	$t = -78\cdot5^\circ$	$p = 123$ Atm.
$t = +16^\circ$	$p = 79$ „	$t = -103\cdot5^\circ$	$p = 106$ „
$t = 0^\circ$	$p = 95$ „	$t = -130^\circ$	$p = 66$ „
$t = -35^\circ$	$p = 115$ „	$t = -135^\circ$	$p = 57$ „

Es würde dieses Verhalten dem oben pag. 844 aus den AMAGAT'schen Beobachtungen erschlossenen Satz entsprechen, dass die Curve der Minima, wenn man von tiefen Temperaturen ausgeht, zunächst immer höhere Drucke erreicht, dann aber wieder sich rückwärts zu abnehmenden Drucken krümmt.

C. Sauerstoff.

14) AMAGAT²⁾ hat für Sauerstoff die Isothermen bei 0° , $15\cdot65^\circ$, $99\cdot50^\circ$, $199\cdot5^\circ$ zwischen den Drucken 1 Atm. und 1000 Atm. bestimmt. Im Folgenden sind die Werthe von $p v$ und v angegeben. Dabei ist die Einheit des Druckes 1 Atm., die Einheit des Volumens ist dasjenige, welches 1 Kilo Sauerstoff bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt, sodass $p v = 1$ ist für $t = 0$ und $p = 1$ Atm.

¹⁾ WITKOWSKI, Extrait du Bull. de l'Acad. de Crac. Mai 1891, pag. 181, Beibl. 16, pag. 176.

²⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (2) 29, pag. 37. 1893.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0°		15·65°		99·50°		199·5°	
	$p v$	v						
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9266	0·009265	1·0045	0·014005	1·3750	0·013750	—	—
150	0·9135	0·006090	0·9920	0·006613	1·3820	0·009213	1·8000	0·012000
200	0·9140	0·004570	0·9945	0·004972	1·4000	0·007000	1·8190	0·009095
250	0·9315	0·003726	1·0143	0·004054	1·4240	0·005696	1·8500	0·007400
300	0·9624	0·003208	1·0420	0·003473	1·4530	0·004843	1·8850	0·006283
350	1·0040	0·002869	1·0800	0·003086	1·4900	0·004257	1·9220	0·005491
400	1·0515	0·002629	1·1250	0·002812	1·5320	0·003830	1·9610	0·004902
450	1·1025	0·002450	1·1750	0·002611	1·5560	0·003502	2·0040	0·004453
500	1·1560	0·002312	1·2270	0·002454	1·6220	0·003244	2·0500	0·004100
550	1·2120	0·002204	1·2815	0·002330	1·6690	0·003035	2·0950	0·003809
600	1·2690	0·002115	1·3370	0·002228	1·7200	0·002867	2·1470	0·003570
650	1·3275	0·002042	1·3940	0·002144	1·7725	0·002727	2·1910	0·003371
700	1·3855	0·001979	1·4515	0·002072	1·8270	0·002610	2·2415	0·003202
750	1·4440	0·001925	1·5080	0·002012	1·8810	0·002508	2·2920	0·003056
800	1·5030	0·001879	1·5660	0·001957	1·9340	0·002417	2·3430	0·002929
850	1·5614	0·001841	1·6240	0·001911	1·9875	0·002338	2·3950	0·002812
900	1·6200	0·001800	1·6820	0·001869	2·0415	0·002268	2·4465	0·002718
950	1·6780	0·001766	1·7400	0·001831	2·0960	0·002206	2·4980	0·002629
1000	1·7355	0·001735	1·7980	0·001758	2·1510	0·002151	—	—

15) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 32) für die beiden Temperaturen 0° und 15·6° die Werthe von v bestimmt in dem enormen Intervall von 1 Atm. bis 3000 Atm. Für die Temperatur 0° ist im Folgenden das Produkt $p v$ und v selbst (in den oben angegebenen Einheiten), für die Temperatur 15·6° bloss v angeführt.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0°		15·6°	p Atm.	0°		15·6°
	$p v$	v	v		$p v$	v	v
1	1·0000	1·0000000	—	1600	2·3960	0·0014975	0·0015400
100	0·9265	0·0092650	—	1700	2·5024	0·0014720	0·0015135
200	0·9140	0·0045700	—	1800	2·6073	0·0014485	0·0014885
300	0·9625	0·0032080	—	1900	2·7103	0·0014270	0·0014650
400	1·0515	0·0026200	—	2000	2·8160	0·0014080	0·0014440
500	1·1570	0·0023140	—	2100	2·9190	0·0013900	0·0014240
600	1·2702	0·0021170	0·0022280	2200	2·0217	0·0013735	0·0014060
700	1·3867	0·0019510	0·0020750	2300	3·1234	0·0013580	0·0013900
800	1·5040	0·0018800	0·0019590	2400	3·2244	0·0013435	0·0013740
900	1·6200	0·0018000	0·0018710	2500	3·32375	0·0013295	0·0013600
1000	1·7360	0·0017360	0·0018000	2600	3·4229	0·0013165	0·0013460
1100	1·8502	0·0016820	0·0017400	2700	3·5208	0·0013040	0·0013220
1200	1·9620	0·0016350	0·0016890	2800	3·6176	0·0012920	0·0013195
1300	2·0722	0·0015940	0·0016450	2900	3·7120	0·0012800	0·0013070
1400	2·1798	0·0015570	0·0016050	3000	—	—	0·0012910
1500	2·2890	0·0015260	0·0015710				

D. Schwefelkohlenstoff.

16) BATELLI¹⁾ hat die Isothermen für Schwefelkohlenstoffdampf innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Drucks bestimmt. Seine Resultate lassen sich gut darstellen mit der etwas modificirten Formel von CLAUSIUS,

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{\nu}}{(v + \beta)^2},$$

in welcher, wenn die Drucke in *mm* Hg und die Volumina von 1 *gr* Substanz in *ccm* ausgedrückt werden, die Constanten folgende Werthe haben:

$$\begin{array}{l|l} R = 819.71 & \mu = 0.32021 \\ \alpha = 0.684 & n = 95.877 \\ \beta = 0.327 & \nu = 1.9420. \\ m = 12868324 & \end{array}$$

Die beobachteten zusammengehörigen Werthe von p , v , t ($= T - 273$) sind folgende:

$t = -29.34^{\circ}$		$t = -23.41$		$t = -14.01$		$t = -8.34$	
p	v	p	v	p	v	p	v
<i>mm</i> Hg	in <i>ccm</i>						
7.6	26310.2	24.9	8214.0	43.8	4836.02	59.6	3641.52
9.7	20482.8	29.8	6831.2	52.5	4631.64	67.8	3204.25
				64.8	3256.31	75.6	2865.71
						86.4	2496.35
$t = -3.06$		$t = +3.23$		$t = 8.26$		$t = 12.48$	
p	v	p	v	p	v	p	v
84.0	2631.25	82.5	2741.44	114.6	2001.32	126.9	1837.43
95.4	2320.38	90.9	2488.65	132.4	1731.64	143.6	1624.35
103.0	2140.76	102.8	2202.34	152.6	1500.49	166.5	1396.35
112.2	1959.83	114.6	1965.46	162.6	1412.56	180.1	1288.74
		124.5	1804.83	182.4	1251.33	217.1	1066.20
		132.5	1696.53				
		147.2	1521.33				
$t = 16.37$		$t = 22.44$		$t = 57.08$		$t = 78.82$	
p	v	p	v	p	v	p	v
138.5	1703.20	168.5	1431.61	216.5	1031.42	396	720.26
164.2	1436.59	200.0	1206.26	336.5	798.31	548	520.32
192.2	1225.27	221.6	1086.46	441.0	607.45	714	398.32
229.3	1025.84	249.2	964.88	555.0	480.24	982	287.75
257.0	912.02	262.0	916.26	632.0	421.37	1147	245.26
		287.0	834.26	699.0	380.32	1358	206.21
		316.7	756.22	899.0	294.27	1599	174.26
		324.0	733.04	1029.0	256.48	1828	152.41
				1071.0	246.05	2000	137.21

¹⁾ BATELLI, Mem. dell. Acc. di Torino (2) 41, pag. I. 1890; (2) 42, pag. I. 1891.

$t = 99.24$		$t = 130.48$		$t = 159.10$		$t = 171.52$	
p	v	p	v	p	v	p	v
416	726.35	672	486.37	828	421.46	760	476.26
724	416.21	1002	325.26	1910	181.34	1718	208.52
1096	273.27	1544	210.00	2486	138.27	2893	121.56
1346	221.35	2002	160.35	3460	98.31	3966	87.650
1615	183.26	2734	116.27	4681	71.345	4840	71.124
2153	136.21	3266	96.451	5655	58.269	5656	60.050
2469	118.26	3697	84.574	7734	41.388	7942	41.563
2864	101.29	4340	71.256	10172	30.200	9780	32.862
3121	92.316	5576	54.268	10616	28.704	12389	24.874
3344	85.683	6319	47.278			12816	23.892
		6449	46.162				
$t = 183.48$		$t = 193.05$		$t = 209.32$		$t = 217.35$	
p	v	p	v	p	v	p	v
890	415.28	1068	354.26	963	406.27	1295	306.214
2751	132.15	2446	152.38	1933	201.315	2350	167.343
4100	87.346	3962	92.216	3741	102.253	4417	87.458
6866	50.423	7415	47.671	6600	56.346	9110	40.656
7912	43.268	14779	21.614	11303	31.264	12110	27.958
10205	29.314	18770	15.965	21173	14.538	19941	16.241
14410	21.650	20610	14.044	26030	10.766	26903	10.641
17311	17.106	20992	13.681	27068	10.094	28608	9.702
$t = 229.41$		$t = 262.8$		$t = 271.6$		$t = 272.6$	
p	v	p	v	p	v	p	v
1305	312.856	8570	48.358	13748	29.194	9963	42.158
2757	146.348	15473	25.362	20916	18.442	18366	21.256
5570	70.456	29789	11.346	41457	7.214	38541	8.141
9480	40.021	45338	5.624	52197	4.216	48216	6.983
17123	20.408	47605	4.915	53950	3.603	51243	4.607
25901	11.964	49502	4.218	54372	3.110	53825	3.794
33003	8.121	50230	3.891			54201	3.584
35391	7.040					54911	3.145
						55058	2.938
$t = 273.0$							
p	v						
44800	6.311						
52415	4.046						
54933	3.311						
55216	2.952						
55324	2.718						

E. Stickstoff.

17) AMAGAT¹⁾ hat die Isothermen des Stickstoffs zwischen 1 und 1000 Atm. bei den vier Temperaturen 0°, 16.03°, 99.45°, 199.50° bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Produkte $p v$ und v selbst angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige gilt, welches 1 Kilo Stickstoff bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt.

¹⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 39. 1893.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0°		16·03		95·45		109·50	
	$p v$	v						
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9910	0·009910	1·0620	0·010620	—	—	—	—
150	1·0085	0·006723	1·0815	0·007210	1·4500	0·009666	1·8620	0·001241
200	1·0390	0·005195	1·1145	0·001572	1·4890	0·007445	1·9065	0·009532
250	1·0125	0·004330	1·1575	0·001630	1·5376	0·006150	1·9585	0·007834
300	1·1360	0·003786	1·2105	0·004035	1·5905	0·005301	2·0145	0·006715
350	1·1950	0·003414	1·2675	0·003621	1·6465	0·004703	2·0730	0·005923
400	1·2570	0·003142	1·3290	0·003322	1·7060	0·004265	2·1325	0·005330
450	1·3230	0·002940	1·3946	0·003098	1·7665	0·003924	2·1940	0·004875
500	1·3900	0·002780	1·4590	0·002918	1·9275	0·003655	2·2570	0·004514
550	1·4585	0·002652	1·5265	0·002775	1·8960	0·003436	2·3200	0·004218
600	1·5260	0·002543	1·5945	0·002657	1·9545	0·003258	2·3840	0·003973
650	1·5935	0·002452	1·6615	0·002556	2·0200	0·003108	2·4485	0·003613
700	1·6615	0·002374	1·7290	0·002470	2·0865	0·002980	2·5125	0·003589
750	1·7300	0·002307	1·7975	0·002397	2·1535	0·002871	2·5765	0·003435
800	1·7980	0·002247	1·8655	0·002332	2·2200	0·002775	2·6400	0·003300
850	1·8660	0·002195	1·9330	0·002274	2·2865	0·002690	2·7060	0·003184
900	1·9340	0·002149	2·0015	0·002224	2·3540	0·002616	2·7715	0·003079
950	2·0015	0·002107	2·0690	0·002178	2·4230	0·002550	2·8380	0·002987
1000	2·0685	0·002068	2·1360	0·002136	—	—	—	—

18) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 34) für die drei Temperaturen 0°, 16·0°, 43·6°, die Isothermen des Stickstoffs bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. beobachtet. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten, wobei für die Temperatur 0° sowohl das Produkt $p v$ wie v allein, für die beiden anderen Temperaturen bloss v (in den oben bezeichneten Einheiten) angegeben ist.

p Atm.	0°		16·0°	43·6°
	$p v$	v	v	v
1	1·0000	1·000000	—	—
100	0·9910	0·0099100	—	—
200	1·0390	0·0051950	—	—
300	1·1360	0·0037860	—	—
400	1·2570	0·0031420	—	—
500	1·3900	0·0027800	—	—
600	1·5260	0·0025430	—	—
700	1·6625	0·002375	—	—
800	1·8016	0·0022520	0·0023310	—
900	1·9368	0·0021520	0·0022240	0·0023540
1000	2·0700	0·0020700	0·0021340	0·0022420
1100	2·20385	0·0020035	0·0020620	0·0021620
1200	2·3352	0·0019460	0·0020000	0·0020950
1300	2·46545	0·0018965	0·0019450	0·0020350
1400	2·5942	0·0018530	0·0018970	0·0019820
1500	2·72025	0·0018135	0·0018540	0·0019330
1600	2·8456	0·0017785	0·0018180	0·0018915
1700	2·9665	0·0017450	0·0017840	0·0018535
1800	3·0861	0·0017145	0·0017520	0·0018175
1900	3·20815	0·0016885	0·0017245	0·0017875

p Atm.	0°		10°	43·6°
	$p v$	v	v	v
2000	3·3270	0·0016635	0·0016900	0·0017585
2100	3·4461	0·0016410	0·0016750	0·0017315
2200	3·5640	0·0016200	0·0016530	0·0017070
2300	3·6823	0·0016010	0·0016320	0·0016835
2400	3·8004	0·0015835	0·0016135	0·0016635
2500	3·9200	0·0015680	0·0015960	0·0016440
2600	4·0378	0·0015530	0·0015790	0·0016260
2700	4·1553	0·0015390	0·0015640	0·0016080
2800	4·2700	0·0015250	0·0015495	0·0015920
2900	4·3558	0·0015020	0·0015360	0·0015770
3000	4·4970	0·0014990	0·0015225	0·0015630

F. Wasser.

19) BATTELLI¹⁾ hat die Isothermen des Wasserdampfs innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur bis über die kritische Temperatur hinaus untersucht. Die Gesammtheit seiner Beobachtungen liess sich durch die etwas modificirte CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung darstellen, der er die Form gab

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}$$

In dieser haben die Constanten folgende Werthe, wenn als Gewicht des Gases 1 *gr*, als Volumeneinheit *ccm*, als Druckeinheit *mm* Hg genommen werden:

$$\begin{array}{l|l} R = 3430\cdot92 & m = 57288567 \\ \alpha = 0\cdot742 & n = 7711\cdot6 \\ \beta = 1\cdot137 & \mu = 0\cdot22015 \\ & \nu = 0\cdot12235. \end{array}$$

Die Beobachtungen sind folgende:

$t = -6\cdot16$		$t = +1\cdot32$		$t = +6\cdot24$		$t = +9\cdot72$	
p	v	p	v	p	v	p	v
2·16	426153	3·01	315662	4·14	233351	4·81	203452
2·80	327246	4·77	197853	6·87	139832	8·66	112283
$t = 14\cdot91$		$t = 21\cdot05$		$t = 27\cdot15$		$t = 57\cdot01$	
p	v	p	v	p	v	p	v
7·12	139941	7·75	130584	8·98	114725	19·48	58335·3
12·34	80311·4	12·89	78431·8	17·65	58261·7	39·57	28642·8
		18·07	55746·4	25·96	39534·2	79·40	14262·4
						129·14	8738·90
$t = 78\cdot52$		$t = 99\cdot60$		$t = 130\cdot32$		$t = 144\cdot21$	
p	v	p	v	p	v	p	v
67·57	17851·9	159·61	7986·45	352·9	3897·423	393·3	3620·412
125·11	9633·48	322·26	3953·80	671·4	2047·326	788·6	1804·252
250·40	4803·28	525·47	2421·19	1481·7	925·314	1511·4	937·564
321·22	3742·53	640·78	1981·36	1872·9	728·482	2756·2	510·318
330·78	3632·41	749·12	1690·46	2060·1	661·534	3061·9	457·233

¹⁾ BATTELLI, Mem. Acc. di Torino (2) 43, pag. 25. 1892.

$t = 182.90$		$t = 202.21$		$t = 231.41$		$t = 311.2$	
p	v	p	v	p	v	p	v
708.7	2204.262	943.6	1725.812	1061.4	1621.374	70376	21.206
1518.1	1021.215	1714.8	941.536	2184.6	784.816	72630	20.312
2903.1	531.649	3111.4	515.864	4090.3	416.159	75937	18.964
5990.7	256.348	6910.1	226.418	7890.6	211.356	79316	17.912
6952.2	218.314	11592.6	133.169	13005.4	125.348	79464	17.134
7888.8	195.316	12181.1	125.372	20012.4	78.516		
7971.4	187.622			21272.1	72.415		
$t = 333.6$		$t = 358.7$		$t = 361.9$		$t = 363.1$	
p	v	p	v	p	v	p	v
74831	21.114	87695	18.314	99164	15.394	130034	9.314
88536	16.374	105041	14.005	114137	12.269	145686	5.781
95314	14.475	122023	10.364	129046	9.268	146403	5.401
102819	12.478	133002	8.271	139664	7.498	146688	4.916
104033	11.025	138714	6.123	143235	6.183		
$t = 371.6$		$t = 375.1$					
p	v	p	v	p	v	p	v
131582	9.532	140993	8.196				
154973	4.958	156102	5.473				
157834	3.834	163045	3.612				
169805	3.024	167715	3.284				
		174836	3.012				

Auf die Beobachtungen von RAMSAY und YOUNG¹⁾ sei nur hingewiesen.

G. Wasserstoff.

20) AMAGAT²⁾ hat die Isothermen des Wasserstoffs für die Temperaturen 0° , 15.50° , 99.25° , 200.25° in dem Druckintervall von 1 bis 1000 Atm. untersucht. Im Folgenden sind die Werthe von $p v$ und v angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige angenommen ist, welches 1 Kilo Wasserstoff bei 0° und 1 Atm. einnimmt.

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0.0°		15.50°		99.25°		200.25°	
	$p v$	v	$p v$	v	$p v$	v	$p v$	v
1	1.0000	1.000000	—	—	—	—	—	—
100	1.0690	0.010690	1.1290	5.011290	—	—	—	—
150	1.1030	0.007353	1.1630	0.007753	1.4770	0.009846	1.8480	0.012320
200	1.1380	0.005690	1.1980	0.005990	1.5135	0.007567	1.8840	0.009420
250	1.1730	0.004692	1.2350	0.004940	1.5500	0.006200	1.9200	0.007680
300	1.2090	0.004030	1.2685	0.004228	1.5860	0.005286	1.9560	0.006520
350	1.2460	0.003560	1.3050	0.003728	1.6225	0.004636	1.9930	0.005694
400	1.2830	0.003207	1.3410	0.003352	1.6590	0.004147	2.0300	0.005075
450	1.3200	0.002933	1.3780	0.003062	1.6950	0.003766	2.0670	0.004593
500	1.3565	0.002713	1.4150	0.002830	1.7310	0.003462	2.1040	0.004210

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1892 A., pag. 107.

²⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 38. 1893.

p Atm.	0°		15·50°		99·25°		200·25°	
	$p v$	v	$p v$	v	$p v$	v	$p v$	v
550	1·3935	0·002533	1·4520	0·002640	1·7675	0·003214	2·1400	0·003891
600	1·4315	0·002386	1·4890	0·002482	1·8040	0·003006	2·1762	0·003627
650	1·4685	0·002259	1·5260	0·002347	1·8400	0·002831	2·2120	0·003403
700	1·5045	0·002149	1·5620	0·002231	1·8760	0·002680	2·2480	0·003211
750	1·5400	0·002053	1·5985	0·002131	1·9130	0·002551	2·2840	0·003045
800	1·5775	0·001972	1·6340	0·002042	1·9490	0·002436	2·3200	0·002900
850	1·6140	0·001879	1·6690	0·001964	1·9860	0·002336	2·3560	0·002772
900	1·6490	0·001832	1·7060	0·001896	2·0210	0·002244	2·3915	0·002657
950	1·6850	0·001774	1·7410	0·001832	2·0660	0·002174	—	—
1000	1·7200	0·001720	1·7760	0·001776	2·0930	0·002093	—	—

21) Ausserdem hat AMAGAT noch für die drei Temperaturen 0°, 15·4° und 47·3° die Isothermen bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. verfolgt. Für die Temperatur 0° ist in folgender Tabelle sowohl $p v$ wie v selbst angegeben, für die beiden anderen Temperaturen nur v (in den bezeichneten Einheiten).

Werthe von $p v$ und v .

p Atm.	0°		15·4°	47·3°
	$p v$	v	v	v
1	1·0000	1·0000000	—	—
100	1·0690	0·0106900	—	—
200	1·1380	0·0056900	—	—
300	1·2090	0·0040300	—	—
400	1·2830	0·0032000	—	—
500	1·3565	0·0027130	—	—
600	1·4322	0·0023870	—	—
700	1·5050	0·0021500	0·0022340	—
800	1·5760	0·0019700	0·0020460	—
900	1·6515	0·0018350	0·0018950	—
1000	1·7250	0·0017250	0·0017780	0·0018930
1100	1·8007	0·0016370	0·0016850	0·0017850
1200	1·8690	0·0015575	0·0016040	0·0016945
1300	1·9383	0·0014910	0·0015330	0·0016175
1400	2·0048	0·0014320	0·0014720	0·0015510
1500	2·0700	0·0013800	0·0014180	0·0014930
1600	2·1352	0·0013345	0·0013700	0·0014420
1700	2·20065	0·0012945	0·0013260	0·0013960
1800	2·2644	0·0012580	0·0012880	0·0013540
1900	2·3275	0·0012250	0·0012545	0·0013160
2000	2·3890	0·0011945	0·0012225	0·0012805
2100	2·44965	0·0011665	0·0011940	0·0012490
2200	2·5102	0·0011410	0·0011685	0·0012200
2300	2·5714	0·0011180	0·0011445	0·0011945
2400	2·6340	0·0010975	0·0011225	0·0011705
2500	2·6950	0·0010780	0·0011010	0·0011480
2600	2·7547	0·0010595	0·0010825	0·0011265
2700	2·8134	0·0010420	0·0010630	0·0011070
2800	2·8686	0·0010245	0·0010450	0·0010850
2900	—	—	0·0010280	0·0010710
3000	—	—	0·0010125	—

22) WROBLEWSKI¹⁾ hat als letzte Arbeit vor seinem Tode eine Untersuchung über die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz beim Wasserstoff, namentlich bei niedrigen Temperaturen, bis zu -182° ausgeführt, weil er hoffte, dadurch genaueren Aufschluss über die Bedingungen zu erhalten, unter denen der Wasserstoff flüssig gemacht werden kann.

Seine Versuche sind angestellt bei

+	99·14°	unter den Drucken von 1 bis 70	Atm.	
+	0°	„ „ „ „	1 „ 70	„
+	— 103·55	(sied. Aethylen)	„ 1 „ 70	„
—	182·446	(sied. Sauerstoff)	„ 16 „ 70	„

Für jede Isotherme hat er zunächst das Volumen v des Wasserstoffs (bezogen auf dasjenige von 0° und 1 Atm. als Einheit) multiplicirt mit p als quadratische Function von p dargestellt. So ergab sich:

I. Bei	99·14° C.	$vp = 1·361299 + 0·006360051 p - 0·000004099268 p^2$
II. „	0°	$vp = 0·997393 + 0·006308924 p - 0·000004257472 p^2$
III. „	— 103·55°	$vp = 0·6187044 + 0·00087512 p - 0·0000026916 p^2$
IV. „	— 182·446°	$vp = 0·3322739 + 0·0002599317 p + 0·0000003093856 p^2$.

Die Gesammtheit dieser Beobachtungen liess sich durch die von SARRAU verbesserte VAN DER WAALS'sche Formel darstellen:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{K\epsilon^{-t}}{v^2}$$

worin $R = \frac{1}{273}$, $b = 0·00111665$, $K = 0·00051017$, $\epsilon = 1·003892$ ist.

Die kritischen Constanten sind dann aus den Formeln zu berechnen

$$\begin{aligned} \vartheta \cdot \epsilon^{-\vartheta} &= \frac{8}{27} \frac{K}{Rb} \\ \pi &= \frac{R\vartheta}{8b} \\ \varphi &= 3b \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der obigen Zahlen erhält man die Werthe:

kritische Temperatur	$\vartheta = -240·4^{\circ}$
kritischer Druck	$\pi = 13·3$ Atm.
kritisches Volumen	$\varphi = 0·00335$
Daraus die kritische Dichte	$\delta = 0·027$.

Die von OLSZEWSKI experimentell gefundenen Werthe sind pag. 693 angeführt.

H. Aethylen.

23) AMAGAT²⁾ hat die Isothermen des Aethylens zwischen den Temperaturen 0° und $198·5^{\circ}$ und den Drucken 1 Atm. bis 1000 Atm. bestimmt. In der folgenden Tabelle ist das Produkt pv angegeben. Als Einheit des Druckes ist 1 Atm., als Einheit des Volumens dasjenige angenommen, welches 1 Kilo Aethylen bei 1 Atm. Druck und 0° erfüllt, so dass $pv = 1$ ist für $p = 1$ Atm. und $t = 0^{\circ}$.

¹⁾ WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1325. 1883.

²⁾ AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 46. 1893.

Werthe von $p v$

p Atm.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137.5°	198.5°
1	1.0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.1755	0.4200	0.6290	0.7310	0.8140	0.8375	0.9535	1.0175	1.0770	1.1350	1.1920	1.3786	1.6520
75	0.2425	0.2655	0.3110	0.4300	0.5805	0.7045	0.8000	0.8815	0.9550	1.0260	1.0940	1.3056	1.6140
100	0.3100	0.3305	0.3600	0.4030	0.4705	0.5665	0.6680	0.7620	0.8465	0.9265	1.0050	1.2426	1.5800
125	0.3750	0.3950	0.4225	0.4530	0.4990	0.5550	0.6245	0.7090	0.7920	0.8690	0.9450	1.2030	1.5540
150	0.4405	0.4595	0.4850	0.5150	0.5505	0.5945	0.6490	0.7090	0.7760	0.8490	0.9240	1.1780	1.5400
175	0.5040	0.5230	0.5475	0.5770	0.6090	0.6480	0.6920	0.7435	0.7980	0.8575	0.9460	1.1670	1.5350
200	0.5650	0.5850	0.6095	0.6380	0.6690	0.7030	0.7440	0.7895	0.8380	0.8900	0.9460	1.1740	1.5368
225	0.6270	0.6475	0.6720	0.6995	0.7285	0.7615	0.7985	0.8041	0.8855	0.9345	0.9860	1.1956	1.5490
250	0.6870	0.7080	0.7325	0.7590	0.7880	0.8200	0.8560	0.8955	0.9370	0.9830	1.0315	1.2284	1.5690
300	0.8055	0.8270	0.8520	0.8780	0.9075	0.9390	0.9720	1.0085	1.0475	1.0885	1.1330	1.3100	1.6276
350	0.9229	0.9440	0.9690	0.9955	1.0250	1.0555	1.0857	1.1205	1.1580	1.1990	1.2420	1.4060	1.7010
400	1.9865	1.0585	1.0840	1.1115	1.1405	1.1705	1.2020	1.2350	1.2725	1.3135	1.3560	1.5104	1.7900
450	1.1465	1.1705	1.1975	1.2255	1.2550	1.2855	1.3175	1.3505	1.3865	1.4255	1.4660	1.6150	1.8858
500	1.2555	1.2800	1.3075	1.3370	1.3670	1.3985	1.4310	1.4645	1.5000	1.5360	1.5775	1.7212	1.9846
550	1.3640	1.3895	1.4165	1.4465	1.4770	1.5090	1.5420	1.5765	1.6115	1.6470	1.6855	1.8290	2.0868
600	1.4725	1.4985	1.5250	1.5555	1.5865	1.6180	1.6520	1.6885	1.7215	1.7570	1.7950	1.9376	2.1910
650	1.5785	1.6035	1.6325	1.6630	1.6930	1.7265	1.7610	1.7950	1.8305	1.8665	1.9035	2.0450	2.2950
700	1.6835	1.7090	1.7375	1.7680	1.7995	1.8330	1.8670	1.9015	1.9365	1.9735	2.0115	2.1526	2.3990
750	1.7865	1.8130	1.8420	1.8725	1.9050	1.9385	1.9720	2.0080	2.0420	2.0800	2.1190	2.2604	2.5030
800	1.8880	1.9165	1.9460	1.9770	2.0100	2.0425	2.0775	2.1130	2.1495	2.1865	2.2245	2.3684	2.6060
850	1.9900	2.0190	2.0495	2.0815	2.1140	2.1475	2.1820	2.2185	2.2555	2.2925	2.3300	2.4762	2.7104
900	2.0905	2.1215	2.1530	2.1850	2.2175	2.2505	2.2865	2.3225	2.3595	2.3970	2.4345	2.5848	2.8140
950	2.1900	2.2215	2.2525	2.2865	2.3200	2.3545	2.3900	2.4265	2.4635	2.5005	2.5390	2.6916	—
1000	2.8209	2.8205	3.3635	2.3870	2.4215	2.4565	2.4925	2.5290	2.5660	2.6035	2.6425	2.7980	—

124) Da in dem Druckintervall von 1 bis 50 Atm. in obiger Tabelle keine Zahlen angegeben sind und da in der Nähe der kritischen Temperatur (9.2°) das Produkt $p v$ sich eigenthümlich verhält, so sind in der folgenden Tabelle Ergänzungen gegeben, die im Uebrigen sich der ersten Tabelle vollkommen anschliessen.

p Atm.	Werthe von $p v$												
	0°	5°	7.5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
36	0.6340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0.6165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	0.5955	0.6490	0.6735	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	0.6820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0.5330	0.6155	0.6425	0.6685	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	0.1610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	0.1570	0.5730	0.6085	0.6370	0.7320	—	—	—	—	—	—	—	—
43	0.1580	0.5470	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	0.1600	0.5150	0.5675	0.6030	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0.4770	—	—	0.6980	—	—	—	—	—	—	—	—
46	0.1645	0.1890	0.5100	0.5620	0.6840	—	—	—	—	—	—	—	—
47	—	0.1850	0.4670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	0.1695	0.1855	0.3300	0.5075	—	—	0.8300	—	—	—	—	—	—
49	—	0.1875	0.2150	0.4700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.1755	0.1900	0.2075	0.4200	0.6290	0.7310	0.8140	0.8865	—	—	—	—	—
51	—	—	—	0.2900	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	0.1810	0.1945	0.2060	0.2400	0.5975	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	0.2090	0.2290	0.5610	0.6905	0.7810	0.8595	0.9290	—	—	—	—
56	—	0.2050	0.2125	0.2270	0.5235	—	—	—	—	0.9850	—	—	—
58	—	—	0.5180	0.2285	0.4805	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0.2025	0.2145	—	0.2315	0.4300	0.6195	0.7285	0.8170	0.8925	0.9630	1.0285	1.0920	1.1530
65	—	—	—	—	0.3310	0.5500	0.6805	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	0.3110	0.4830	0.6310	0.7430	0.8315	0.9090	0.9795	—	—
75	0.2425	0.2235	—	0.2655	0.3110	0.4030	0.5805	0.7045	0.8000	0.8815	0.9550	1.0260	1.0940
80	0.2565	—	—	0.2785	0.3165	0.3990	0.5390	0.6660	0.7670	0.8555	0.9310	1.0050	1.0755
90	—	—	—	—	0.3370	0.3915	0.4875	0.6060	0.7090	0.8035	0.8840	—	—
100	0.3100	—	—	0.3305	0.3600	0.4030	0.4710	0.5655	0.6680	0.7620	0.8465	0.9265	1.0050

I. Aether.

25) RAMSAY und YOUNG¹⁾ haben für Aether mittelst eines dem ANDREWS'schen ähnlichen Apparates die Isothermen für ungesättigten Dampf bis über die kritische Temperatur hinaus beobachtet. In der folgenden Tabelle sind für jede Temperatur zu den Drucken (in *mm* Hg) nicht die specifischen Volumina angegeben, sondern die Dampfdichten bezogen auf $H_2 = 2$, d. h. das Verhältniss des Gewichtes von 1 *ccm* Dampf zu dem Gewicht von 1 *ccm* H_2 bei demselben Druck und derselben Temperatur. Wenn das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz gültig wäre, müssten alle diese Zahlen = 37 sein, entsprechend der Formel $(C_2H_5)_2O$.

Drucke <i>mm</i>	Temperaturen															
	50°	100°	120°	150°	175°	185°	190°	192°	193°	193.8°	195°	197°	200°	205°	210°	223°
900	38.96															
1000	39.15															
1100	39.39															
1200	39.65															
2000											38.35					37.9
2800		40.95														
3000		41.25														
3200		41.55														
3400		41.86														
3600		42.19														
3800		42.52														
4000		42.48	41.35	40.55	39.81	39.6					39.45					38.75
4200		44.24														
4400		43.61														
4600		44.01														
4800		44.46														
6000			43.9	42.55	44.35	40.95	40.1				40.5					39.3
8000			47.35	45.00	43.0	42.45	42.1				41.9					40.8
10000				47.95	45.0	44.05	43.7				43.4					41.95
12000					47.3	46.05	45.55	45.45			43.5					43.05
14000					50.05	48.5	47.65	47.5	47.4		47.25	47.05				44.45
16000					53.7	51.15	50.15	49.95	49.7		49.55	49.4				45.85
18000					59.0	54.65	53.2	52.8	52.5		52.40	52.0				47.45
20000					67.45	53.6	57.2	56.9	56.0		55.35	55.3	51.0	50.0		49.15
22000						67.1	62.9	61.5	61.0		60.50	59.9	57.5	55.75		51.2
24000							72.0	64.5	68.15		67.45	66.05	62.45	59.8		57.6
26000								88.9	83.8		81.00	77.45	69.5	64.9		56.5
28000												97.5	82.45	72.85		59.85
30000														86.9		59.85
32000															75.5	63.9
34000															108.4	68.65
36000																74.55
38000																82.5
40000																94.4
42000																104.2
																110.5

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1887, pag. 56.

26) Auch BATELLI¹⁾ hat die Isothermen von Aetherdampf innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur untersucht. Seine Beobachtungen lassen sich durch die etwas modificirte Formel von CLAUSIUS darstellen:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{-\mu} - nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}.$$

Drückt man die Volumina in *ccm* aus, und die Drucke in *mm* Hg, und nimmt man 1 *gr* der Substanz an, so haben die Constanten folgende Werthe:

$$\begin{array}{l|l} R = 832.01 & m = 8134004 \\ \alpha = 1.098 & n = 243.8 \\ \beta = 0.764 & \mu = 0.19302 \\ & \nu = 0.40101. \end{array}$$

Die beobachteten Zahlen sind folgende:

$t = -28.41$		$t = -21.22$		$t = -12.66$		$t = -5.34$	
p mm Hg	v ccm	p	v	p	v	p	v
32.7	6231.45	37.4	5591.34	54.1	3994.50	58.2	3828.42
36.5	5564.361	56.2	3711.432	74.8	2891.38	101.1	2200.01
				94.3	2282.415	140.0	1581.361
$t = +2.92$		$t = +6.84$		$t = 8.42$		$t = 10.68$	
p	v	p	v	p	v	p	v
61.3	3725.11	147.0	1574.252	159.2	1462.562	91.5	2561.374
121.5	1874.41	251.0	917.571	270.0	858.268	189.6	1236.237
210.6	1076.538					297.0	784.548
$t = 14.04$		$t = 26.53$		$t = 57.22$		$t = 78.94$	
p	v	p	v	p	v	p	v
64.5	3689.25	259	951.389	202	1349.360	231.6	1245.189
116.8	2034.25	568.8	426.483	439	621.309	789	591.353
241	987.440			736	364.862	913	312.310
243.0	684.168			1573	165.341	1880	146.830
				1612	160.348	2476	109.722
						2967	88.714
$t = 99.38$		$t = 130.20$		$t = 158.85$		$t = 171.40$	
p	v	p	v	p	v	p	v
230	958.314	365	914.363	750	471.316	766	474.342
609	501.316	770	428.354	1450	241.331	1829	196.312
1198	250.760	1637	198.360	2734	125.330	3387	103.331
2270	128.440	2842	111.280	5173	63.110	6680	49.252
4261	64.420	4921	61.340	9317	31.830	13358	20.831
4852	55.012	7263	38.920	13440	19.430	17611	13.428
		9066	29.360	15316	15.817	18536	11.668
		9188	28.732				

¹⁾ BATELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) 40, pag. 116. 1890.

$t = 158.15$		$t = 192.25$		$t = 206.45$	
p	v	p	v	p	v
882	421.314	823	463.314	1390	281.456
1866	197.311	1681	224.316	2484	156.458
3381	106.350	3172	116.316	4013	95.364
7024	48.310	5938	59.312	8493	41.567
16313	14.682	11301	28.341	11512	29.314
20998	10.234	21174	10.940	20883	12.564
22452	8.745			25240	8.045
				28096	4.568
				34508	3.156

K. Methylalkohol.

27) RAMSAY und YOUNG¹⁾ haben mittelst eines dem ANDREW'schen ähnlichen Apparates die Abweichungen des ungesättigten Dampfes von Methylalkohol von den Gesetzen von MARIOTTE und GAY-LUSSAC bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdichten (bezogen auf $H = 1$) angegeben, wie sie aus den Beobachtungen des Volumens berechnet wurden. Die Zahlen geben also das Gewicht von 1 *ccm* Dampf bei dem angegebenen Druck und bei der angegebenen Temperatur, dividirt durch das Gewicht von 1 *ccm* H_2 bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Wenn das MARIOTTE GAY-LUSSAC'sche Gesetz richtig wäre, müssten alle diese Zahlen constant = 16 sein, entsprechend der Formel $CH_3 OH$.

Druck <i>mm</i>	Temperatur						
	100°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
2000	16.800	16.455	16.35	16.30	16.26	16.24	16.22
4000	—	17.65	17.27	17.00	16.80	16.64	16.57
6000	—	—	18.48	17.83	17.40	17.15	16.96
8000	—	—	—	19.16	18.25	17.82	17.54
10000	—	—	—	—	19.55	18.69	18.12
12000	—	—	—	—	—	19.86	18.90
14000	—	—	—	—	—	—	19.90
16000	—	—	—	—	—	—	21.18
18000	—	—	—	—	—	—	—
20000	—	—	—	—	—	—	—
24000	—	—	—	—	—	—	—
28000	—	—	—	—	—	—	—
32000	—	—	—	—	—	—	—
36000	—	—	—	—	—	—	—
40000	—	—	—	—	—	—	—
44000	—	—	—	—	—	—	—
48000	—	—	—	—	—	—	—
52000	—	—	—	—	—	—	—
56000	—	—	—	—	—	—	—
58000	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1887, pag. 313.

Druck <i>mm</i>	Temperaturen						
	180°	190°	200°	210°	220°	225°	230°
2000	16·20	16·16	16·12	—	—	—	16·01
4000	16·46	16·40	16·33	—	—	—	16·11
6000	16·80	16·72	16·60	—	—	—	16·22
8000	17·06	17·06	16·90	—	—	—	16·42
10000	17·74	17·43	17·22	—	—	—	16·64
12000	18·32	17·92	17·59	—	—	—	16·86
14000	19·06	18·48	18·01	—	—	—	17·15
16000	19·97	19·08	18·50	18·14	17·80	17·62	17·43
18000	21·10	19·86	19·02	18·55	18·12	17·14	17·77
20000	22·46	20·80	19·73	19·00	18·45	18·24	18·04
24000	—	23·40	21·32	20·05	19·33	19·05	18·80
28000	—	—	23·76	21·64	20·52	20·08	19·70
32000	—	—	—	24·00	22·10	21·40	20·84
36000	—	—	—	28 (?)	24·18	23·16	22·26
40000	—	—	—	—	27·60	25·43	24·06
44000	—	—	—	—	—	29·26	26·81
48000	—	—	—	—	—	—	31·60
52000	—	—	—	—	—	—	—
56000	—	—	—	—	—	—	—
58000	—	—	—	—	—	—	—

Druck <i>mm</i>	Temperaturen						
	232°	234°	236°	238°	239°	239·5°	240°
2000	—	—	—	—	—	—	16·00
4000	—	—	—	—	—	—	16·02
6000	—	—	—	—	—	—	16·16
8000	—	—	—	—	—	—	16·30
10000	—	—	—	—	—	—	16·45
12000	—	—	—	—	—	—	16·63
14000	—	—	—	—	—	—	16·85
16000	17·39	17·31	17·22	17·18	—	—	17·14
18000	17·67	17·60	17·52	17·42	—	—	17·30
20000	17·98	17·89	17·81	17·74	—	—	17·66
24000	18·70	18·60	18·52	18·41	—	—	18·35
28000	19·57	19·42	19·28	19·16	—	—	19·00
32000	20·63	20·43	20·25	20·08	—	—	19·93
36000	21·98	21·72	21·46	21·25	21·15	—	21·04
40000	23·63	23·24	22·90	22·60	22·44	—	22·30
44000	26·10	25·48	24·90	24·40	24·15	—	23·93
48000	29·81	28·65	27·60	26·72	26·30	—	25·90
52000	37·50	34·38	32·20	30·40	29·60	29·20	28·82
56000	—	—	—	—	35·48	34·80	34·27
58000	—	—	—	—	42·46	40·90	40·00

L. Aethylalkohol.

28) RAMSAY und YOUNG¹⁾ haben die Isothermen des Alkohols bestimmt. Im Folgenden sind die spec. Volumina (Volumina von 1 *gr* in *ccm*) und die Dampfdichten bezogen auf $H_2 = 2$ angegeben. Wenn der Alkoholdampf dem MARIOTTE-

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1886, pag. 151.

schen Gesetz genau folgte, müsste die Dampfdichte sich überall = 23 ergeben, entsprechend der Formel C_2H_5OH .

$t = 90^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte (H = 1)
993	483.5	23.47
1085	441.4	23.54
1163	410.0	23.65

$t = 100^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
1385	357.3	23.94
1598	340.1	23.43
1650	293.5	23.83

$t = 110^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
1429	357.4	23.30
1996	218.2	23.76
2342	207.9	24.43

$t = 120^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
2725	185.7	24.13
2942	170.2	24.40
3142	157.1	24.73
3185	154.0	24.94

$t = 130^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
2930	178.0	24.01
3479	147.1	24.45
3835	131.5	24.81
4220	117.4	25.27
4279	115.1	25.43

$t = 140^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3012	178.1	23.92
3978	131.5	24.52
4749	108.0	25.01
5428	92.32	25.66
5653	87.99	25.92

$t = 150^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3127	178.0	23.10
4128	131.5	24.20
4933	108.0	24.65
6163	84.48	25.23
6916	72.63	26.17
7353	66.39	26.92

$t = 160^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
5105	108.1	24.38
6915	76.57	25.42
8334	61.17	26.38
9140	54.18	27.17
9390	51.72	27.70

$t = 170^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3301	178.1	23.39
4158	155.0	23.72
5261	108.1	24.19
7131	76.59	25.20
9704	53.41	26.56
10950	45.59	27.58
11663	41.67	28.39
11816	40.89	28.49

$t = 180^\circ$		
p (mm Hg)	v	Dampfdichte
3381	178.1	23.35
4277	155.0	23.60
5400	108.2	24.10
6780	84.55	24.57
8990	61.20	25.58
11484	45.60	26.81
13183	37.77	28.27
14188	33.87	29.28
14725	31.52	30.33

$t = 190$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3486	178·2	23·14
4647	131·7	23·50
6498	92·44	23·96
10553	53·44	25·50
13805	37·78	27·58
15006	33·88	28·30
16364	29·97	29·59
17279	27·62	30·15
18104	25·29	31·42

 $t = 200$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3559	178·2	23·15
4758	131·7	23·46
6628	92·46	23·98
10863	53·46	25·31
14444	37·79	26·94
15701	33·89	27·63
17140	29·97	28·15
18494	26·85	29·60
19295	25·29	30·11
20814	22·12	31·94
21798	20·95	32·74
12015	12·82	33·68

 $t = 210$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3628	178·2	23·70
4873	131·7	23·38
6791	92·47	23·90
11193	53·47	25·08
14942	37·80	26·58
16324	33·90	27·13
17899	29·98	27·97
19769	26·08	29·12
21993	22·82	30·86
23699	19·82	31·94
25458	17·45	33·79
26532	15·86	35·68

 $t = 220$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3515	186·2	23·40
4628	139·7	23·70
5916	108·3	23·92
6851	92·49	24·17
8168	76·68	24·46
9006	68·85	24·70
10030	61·26	24·92
11366	53·48	25·20
13014	45·65	25·70
15214	37·81	26·63
18355	29·99	27·83
22964	22·13	30·15
29632	14·28	36·21
31708	6·40	condensirt

 $t = 230$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3576	186·3	23·47
5304	124·0	23·75
9257	68·86	24·52
11635	53·50	25·06
13361	45·66	25·61
15733	37·81	26·67
17202	33·91	26·80
19082	29·99	27·31
21190	26·09	28·27
23327	22·13	29·64
27144	18·24	31·57
31636	14·28	34·59
33751	12·72	36·41
35656	11·16	39·29
37556	9·595	43·38
38093	6·403	64·10

 $t = 234$

p mm Hg	v	Dampf- dichte
3673	186·3	23·03
4862	139·7	23·20
8628	76·71	23·80
11969	53·50	24·61
16135	37·81	25·80
19458	29·99	26·99
24504	22·13	29·12
27740	18·24	31·13
32721	14·28	33·71
36030	11·93	36·65
38092	10·38	39·88
40048	8·849	44·46
40711	8·002	48·36
40894	6·403	Flüssigkeit sichtbar

$t = 238$			$t = 242$		
P <i>mm Hg</i>	spec. Vol.	Dampf- dichte	P <i>mm Hg</i>	spec. Vol.	Dampf- dichte
3699	186.3	23.04	3719	186.3	23.10
7896	193.7	23.21	7321	92.46	23.62
8673	67.1	23.87	12238	53.51	24.45
16322	37.81	25.73	16566	37.82	25.54
24988	22.14	28.70	20216	30.00	26.39
33767	14.29	32.92	25554	22.14	28.30
40186	9.597	41.10	29372	18.25	29.86
41412	8.849	43.33	34093	14.29	32.86
42448	8.002	46.75	32769	11.94	35.56
43282	7.202	50.94	42658	8.850	42.39
43694	6.404	Flüssigkeit sichtbar	44056	8.002	45.39

$t = 243.1$			$t = 246$		
P <i>mm Hg</i>	spec. Vol.	Dampf- dichte	P <i>mm Hg</i>	spec. Vol.	Dampf- dichte
3721	186.3	23.12	3750	186.3	23.08
8783	76.71	23.77	7465	92.57	23.34
12260	53.51	24.45	12381	53.52	24.29
16611	37.22	25.53	16817	37.83	25.35
20158	30.01	26.39	20430	30.01	26.31
25570	22.14	28.33	25936	22.14	28.09
29438	18.25	29.85	29929	18.25	29.35
34546	14.29	32.50	34928	14.29	32.31
39192	11.94	35.28	38795	11.94	34.82
43228	8.850	41.92	44053	8.851	41.36
44367	8.002	45.17			

29) Auch BATTELI¹⁾ hat die Isothermen des Alkoholdampfs bis über die kritische Temperatur hinaus experimentell bestimmt. Seine Beobachtungen lassen sich durch die etwas modificirte CLAUSIUS'sche Formel

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^v - nT^v}{(v + \beta)^2}$$

darstellen. Wenn 1 *gr* Substanz zu Grunde gelegt wird und die Volumina in *ccm*, die Drucke in *mm Hg* gemessen werden, so haben die Constanten folgende Werthe

$$\begin{array}{l|l} R = 1343.80 & m = 432449000 \\ \alpha = 0.941 & n = 14.10^{-8} \\ \beta = 0.851 & \mu = 0.71373 \\ & \nu = 4.7151 \end{array}$$

Die beobachteten Werthe sind folgende:

$t = -16.24$		$t = -12.06$		$t = -8.54$		$t = -1.85$	
p <i>mm Hg</i>	v <i>ccm</i>	p	v	p	v	p	v
		3.54	99334.2	4.21	84516.1	5.05	72100.1
3.08	112564	5.32	65874.2	6.84	51886.0	8.29	43886.7
4.00	86278.5					11.78	30852.6

¹⁾ BATTELI, Mem. dell. Accad. di Torino (2) 43, pag. 27. 1893.

$t = + 5.40$		$t = 8.75$		$t = 16.22$		$t = 20.41$	
p	v	p	v	p	v	p	v
7.92	47254.3	9.70	389.6:8	18.16	21335.8	27.67	14144.2
11.82	31541.8	11.47	20428.1	30.85	12541.4	37.26	10512.8
17.62	21152.4	22.42	16806.3	35.21	10975.5	45.55	8589.8
$t = 24.33$		$t = 58.46$		$t = 79.10$		$t = 99.83$	
p	v	p	v	p	v	p	v
27.88	14251.6	109.25	4036.21	211.70	2190.61	389.20	1235.30
42.35	9356.8	216.20	2030.85	431.10	1075.35	671.20	725.30
56.62	6990.9	332.45	1316.40	655.75	704.35	1289.00	375.264
				789.65	582.82	1694.40	283.152
$t = 134.86^\circ$		$t = 150.05^\circ$		$t = 178.41^\circ$			
p	v	p	v	p	v		
595.7	908.10	633.5	891.33	1325.3	454.638		
1026.8	533.27	1356.6	412.280	2790.8	210.751		
2630.55	198.315	2918.2	186.389	5368.7	105.852		
3462.4	148.515	5300.5	98.314	10162.3	51.654		
4957.2	100.900	6539.9	76.616	14203.5	34.351		
		7415.1	67.400				
$t = 198.22^\circ$		$t = 215.64^\circ$		$t = 231.46^\circ$			
p	v	p	v	p	v		
1498.1	418.332	1698.0	382.415	2057.5	322.971		
2957.1	208.254	3440.5	185.963	4059.6	160.116		
4971.8	120.816	6505.0	95.373	8303.0	75.262		
10661.0	52.348	12260.0	47.318	14298.1	41.268		
20649.1	22.564	23965.8	20.155	28695.9	17.646		
		29100.2	14.910	37515.2	10.148		
$t = 239.52^\circ$		$t = 241.66^\circ$		$t = 244.83^\circ$			
p	v	p	v	p	v		
2280.5	297.580	2430.6	280.416	2524.1	272.315		
4721.6	140.257	4732.0	140.574	5471.4	122.594		
9538.2	65.464	8882.4	72.476	12291.5	51.301		
22846.9	24.187	17792.1	33.255	20619.0	28.166		
35121.0	12.974	35680.5	12.915	40186.0	10.742		
41580.0	9.239	46134.6	6.274	48985.0	4.883		
44151.8	7.791	49334.8	3.153	54244.1	3.268		
		52908.3	3.904	04350.1	2.754		

M. Normaler Propylalkohol.

30) RAMSAY und YOUNG¹⁾ haben die Isothermen von Propylalkohol bis über die kritische Temperatur hinaus bestimmt. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In dieser sind für verschiedene Drucke und Temperaturen die Dampfdichten (bezogen auf $H_2 = 2$) für ungesättigten Dampf angegeben. Wenn der

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 180a, pag. 137. 1889.

Dampf dem MARIOTTE'schen Gesetz folgte, so müssten diese Zahlen alle einander gleich und zwar = 30 sein, entsprechend der Formel C_3H_7OH .

Drucke mm	Temperaturen											
	130°	150°	180°	200°	220°	230°	240°	250°	260°	263·64° krit. Tp.	270°	280°
2000	32·49	31·95	31·59	31·93	31·11	30·99	30·93	—	30·80	—	—	30·70
4000	—	34·41	33·06	32·46	32·04	31·86	31·71	—	31·50	—	—	31·32
6000	—	—	34·80	33·75	33·02	32·76	32·52	—	32·16	—	—	31·89
8000	—	—	37·02	35·19	34·17	33·73	33·39	—	32·90	—	—	32·50
10000	—	—	—	37·11	35·43	34·86	34·38	—	33·66	—	—	33·12
12000	—	—	—	39·42	36·93	36·16	35·50	—	34·51	—	—	33·78
14000	—	—	—	—	38·85	37·74	36·84	—	35·48	—	—	34·47
16000	—	—	—	—	41·26	39·63	38·41	37·44	36·51	—	35·86	35·23
18000	—	—	—	—	44·40	41·97	40·23	38·89	37·72	—	36·84	36·09
20000	—	—	—	—	—	45·00	42·30	40·47	39·00	—	37·89	36·47
22000	—	—	—	—	—	48·99	44·94	42·33	40·51	—	36·10	38·02
24000	—	—	—	—	—	—	48·42	44·70	42·25	—	40·28	39·15
26000	—	—	—	—	—	—	53·76	47·70	44·28	—	42·03	40·41
28000	—	—	—	—	—	—	—	51·16	46·62	—	43·83	41·82
30000	—	—	—	—	—	—	—	57·90	49·80	—	46·02	43·38
32000	—	—	—	—	—	—	—	—	54·66	51·90	48·72	45·24
34000	—	—	—	—	—	—	—	—	61·80	56·97	52·11	47·43
36000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64·32	56·40	50·01
38000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62·64	53·16
40000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57·12
42000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62·40

N. Essigsäure.

31) RAMSAY und YOUNG¹⁾ haben die ungesättigten Dämpfe von Essigsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegen das MARIOTTE und GAY-LUSSAC'sche Gesetz untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdichten der ungesättigten Dämpfe angegeben, bezogen auf $H_2 = 2$. Wenn die Essigsäure dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folgte und ihre Moleküle einfach wären, müssten alle diese Zahlen = 30 sein. Die sehr starken Abweichungen von dieser Zahl zeigen an, dass nicht die gewöhnlichen Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz vorliegen sondern dass bei niedriger Temperatur Doppelmoleküle vorhanden sind.

Drucke mm	Temperaturen								
	40°	50°	60°	70°	80°	100°	120°	140°	
20	54·22	50·62	47·04	43·55	40·45	35·63	32·75	31·32	
40	—	53·61	50·38	47·12	43·86	37·92	34·01	32·12	
100	—	—	—	51·21	48·07	41·81	36·58	33·72	
300	—	—	—	—	—	48·50	42·79	38·05	
500	—	—	—	—	—	—	46·71	41·42	
1000	—	—	—	—	—	—	—	46·81	
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	
5000	—	—	—	—	—	—	—	—	
10000	—	—	—	—	—	—	—	—	
16000	—	—	—	—	—	—	—	—	
20000	—	—	—	—	—	—	—	—	
24000	—	—	—	—	—	—	—	—	

¹⁾ RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 790. 1886.

Druck <i>mm</i>	Temperaturen						
	160°	180°	200°	220°	240°	260°	280°
20	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—
100	32·10	31·13	—	—	—	—	—
200	34·77	32·66	—	—	—	—	—
500	36·88	34·01	—	—	—	—	—
1000	41·82	37·39	—	—	—	—	—
2000	47·81	42·58	32·64	35·82	34·00	32·89	32·21
5000	—	—	47·90	42·39	38·79	36·39	34·66
10000	—	—	—	—	47·60	42·80	39·10
16000	—	—	—	—	—	53·00	45·45
20000	—	—	—	—	—	—	51·34
24000	—	—	—	—	—	—	60·70

III. Zustandsgleichung der Dämpfe.

32) Die Abweichungen der Gase und ungesättigten Dämpfe vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz wurden von VAN DER WAALS¹⁾ auf zwei Ursachen zurückgeführt, nämlich 1) darauf, dass bei der Zusammendrückung eines Gases nicht der ganze Raum, den das Gas einnimmt, verkleinert werden kann, sondern nur der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man das Volumen der vorhandenen Moleküle, resp. eine davon abhängige Grösse abzieht. Statt v in der MARIOTTE'schen Formel ist also zu setzen $v - b$, wo b nach VAN DER WAALS das 4fache Volumen aller Moleküle bedeutet²⁾. Die zweite Ursache beruht darauf, dass zur Volumenverkleinerung nicht bloss der äussere Druck p wirksam ist, sondern auch noch die inneren Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, welche VAN DER WAALS als dem Volumen des Gases umgekehrt quadratisch proportional setzt, sodass die Formel von VAN DER WAALS lautet

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

Dabei nimmt VAN DER WAALS stets an, dass das Volumen in Theilen des Anfangsvolumens d. h. beim Druck $p = 1$ Atm. und bei der Temperatur $T = 273^\circ$ gemessen wird. Es ist dann also

$$(1 + a) (1 - b) = 273R,$$

woraus sich R berechnet. Für verschiedene Gase ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Diese Formel wurde von VAN DER WAALS zunächst auf Kohlensäure angewendet, dann auch auf Aethylen und Stickoxydul und gab in den damals bekannten Grenzen der Temperaturen und Drucke sehr gut über einstimmende Werthe. Auch ROTH³⁾ wendete die VAN DER WAALS'sche Formel auf seine Messungen an und fand nur, dass das b etwas variabel ist, was schon VAN DER WAALS selbst als möglich hingestellt hatte. (S. dieses Handbuch, Bd. I, pag. 520) GRIMALDI⁴⁾ berechnete a und b nach VAN DER WAALS für Thiophen ($a = 0\cdot0365$, $b = 0\cdot00496$). Die weiteren Versuche von ANDREWS über die Kohlensäure vom Jahre 1876 liessen sich aber nicht direkt mittelst der VAN DER WAALS'schen

¹⁾ VAN DER WAALS, Continuität 1873, deutsch von F. ROTH, Leipzig 1881.

²⁾ S. HEILBORN, EXNER, Rep. 27, pag. 369. 1891, der beweist, dass b , dividirt durch das Molekularvolumen, nicht = 4, sondern = $4\sqrt{2}$ ist.

³⁾ ROTH, WIED. Ann. 11, pag. 28. 1880.

⁴⁾ GRIMALDI, Gazz. chim. Ital. 16, pag. 63. 1886.

Formel darstellen, wenn die Grösse a als eine Constante, die auch von der Temperatur unabhängig wäre, angenommen würde, und CLAUSIUS¹⁾ machte es wahrscheinlich, dass a eine Temperaturfunction sei. Zunächst setzte er versuchsweise $a = \frac{K}{T}$ für Kohlensäure, müsste aber dann²⁾ eine allgemeinere Form $a = A T^{-n} - B$ einführen, worin n und B neue Constanten sind. Weiter aber führte er in dem Druckglied $\frac{a}{v^2}$ statt der Grösse v allein die Grösse $v + \beta$ ein, welche gar keine theoretische Begründung hat, sodass die CLAUSIUS'sche Formel

$$\left(p + \frac{A T^{-n} - B}{(v + \beta)^2} \right) (v - b) = R T$$

nur als eine Interpolationsformel mit 5 Constanten, ohne specielle theoretische Begründung anzusehen ist. In dieser Formel berechnete er die Constanten für

Aether	$A = 15 \cdot 607$	$B = 0 \cdot 0044964$	$n = 1 \cdot 19233$	
	$b = 0 \cdot 0010876$	$\beta = 0 \cdot 0006476$	$R = 1 \cdot 4318$	
Wasser	$A = 45 \cdot 17$	$B = 0 \cdot 00737$	$n = 1 \cdot 24$	$R = 47 \cdot 05$
	$b = 0 \cdot 000754$	$\beta = 0 \cdot 001815$		

Kohlensäure $A = 5533$ $B = 0$ $n = 1$ $b = 0 \cdot 000426$ $\beta = 0 \cdot 000494$ $R = 19 \cdot 273$

Einheiten sind dabei für den Druck der Druck eines Kilogrammgewichts auf den Quadratmeter, und für das Volumen das Volumen 1 Kilo des Gases in Kubikmetern.

Aus der VAN DER WAALS'schen Formel ergeben sich die Constanten des kritischen Punktes

$$R\vartheta = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad \pi = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad \varphi = 3b,$$

während sie aus der CLAUSIUS'schen Formel ($n = 1$) gesetzt

$$\vartheta^2 = \frac{8}{27} \frac{c}{R(b + \beta)} \quad \pi^2 = \frac{1}{216} \frac{Rc}{(b + \beta)^3} \quad \varphi = 3b + 2$$

sich ergeben. DICKSON³⁾ berechnete aus den von CLAUSIUS angegebenen Werthen der Constanten für Kohlensäure

$$\vartheta = 30^\circ \quad \pi = 77 \text{ Atm.} \quad \varphi = \frac{1}{223},$$

welche in Anbetracht der vielen Constanten nicht besonders mit der Erfahrung stimmen⁴⁾.

33) Auch SARRAU⁵⁾ wendete zuerst die CLAUSIUS'sche Form

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{K T^{-1}}{(v + \beta)^2}$$

um die Beobachtungen von AMAGAT über Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas, Kohlensäure, Aethylen zu berechnen, fand aber, dass die ursprüngliche VAN DER WAALS'sche Formel die Beobachtungen an Kohlensäure besser wiedergibt, und wendete endlich⁶⁾ eine etwas modificirte Formel an:

1) CLAUSIUS, WIED. Ann. 9, pag. 337. 1880.

2) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279. 1881.

3) DICKSON, Phil. mag. (5) 10, pag. 40. 1888.

4) S. auch STOLETOW, Beibl. 6, pag. 735. 1882.

5) SARRAU, Compt. rend. 94, pag. 639, 718, 845. 1882.

6) SARRAU, Compt. rend. 101, pag. 941. 1145. 1885.

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{k\varepsilon^{-1}}{(v + \beta)^2}.$$

aus welcher er für die Versuche von AMAGAT über Kohlensäure die Constanten berechnete. Wird als Druckeinheit 1 Atm. genommen, als Volumeneinheit dasjenige bei 0° und 1 Atm., und setzt man $R = \frac{1}{273}$, so sind die Constanten

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.000846 & \beta &= 0.001004 \\ k &= 0.016253 & \varepsilon &= 1.00276. \end{aligned}$$

Ebenso berechnete er später¹⁾ die Constanten für Stickstoff zu $R = \frac{1}{273}$ $\alpha = 0.001276$, $\log k = 3.65220$, $\log(\log \varepsilon) = 9.14327 - 10$, woraus sich der kritische Druck zu 32.91 Atm., die kritische Temperatur zu -142° ergibt.

Die CLAUSIUS'sche Formel wurde von FITZGERALD²⁾ auf die Versuche von RAMSAY und YOUNG über Alkohol angewendet.

In der erweiterten Form

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^\mu - nT^{-\nu}}{(v + \beta)^2}$$

wurde sie von BATTELLI (s. oben) zur Darstellung seiner Untersuchungen verwendet

BATTELLI bestimmte folgende Constanten, für welche 1 gr Substanz, ccm als Volumeneinheit, mm Hg als Druckeinheit zu Grunde liegen

Substanz	R	α	β	m	n	μ	ν
Aether	832.01	1.098	0.764	8134004	243.8	0.19302	0.40101
Schwefelkohlenstoff. . .	819.71	0.684	0.327	12858324	95.877	0.23021	1.9420
Wasser	3430.92	0.746	0.137	57288567	7711.6	0.22015	0.12235
Alkohol	1343.80	0.941	0.851	432440000	14.10 ⁻⁸	0.71373	4.7151

34) Für Gase, welche bei höherer Temperatur eine Zersetzung erfahren, leitete SWART³⁾ die Gleichung ab:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = [1 + (a - 1)x] RT,$$

während G. JÄGER⁴⁾ die CLAUSIUS'sche Gleichung auf die der SARRAU'schen ähnliche Form brachte

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{ae^{-\frac{\gamma}{T}}}{T(v + c)^2}$$

35) Die VAN DER WAALS'sche Formel ist vielfach auch theoretisch ergänzt worden, ohne dass man aber dadurch zu einfachen Resultaten gelangte.

So hat KAMMERLINGH OMNES⁵⁾ das b in der VAN DER WAALS'schen Formel als variabel angenommen. Wenn m das Volumen aller Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl, χ eine für alle Körper gleiche Function ist, dann lautet seine allgemeine Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right) = RT.$$

¹⁾ SARRAU, Compt. rend. 110, pag. 880. 1890.

²⁾ FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 216. 1887.

³⁾ SWART, Dissertation Amsterd. 1890, Beibl. 15, pag. 339.

⁴⁾ G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1675. 1892.

⁵⁾ KAMMERLINGH OMNES, k. Ak. Vetensk. Amsterdam 1881, Beibl. 5, pag. 718.

AMAGAT¹⁾ setzte allgemein

$$p(v - \alpha) = \varphi(v) \left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^m + av^{m-1}} + \dots k \right],$$

welche Formel natürlich die von VAN DER WAALS als speciellen Fall enthält.

Andere Formen, ohne Interesse, gaben SCHMIDT²⁾ und THIESEN³⁾, während MAREK⁴⁾ eine Methode — ohne Werth — vorschlägt, um die Zustandsgleichung experimentell zu bestimmen.

36) DE HEEN⁵⁾ fand aus seiner Theorie der Flüssigkeiten den allgemeinen Ausdruck

$$(P + \Pi)(V - v) = \text{const},$$

worin aber

$$\Pi = \frac{a}{V} m$$

gesetzt wird, und m die Zahl 1.166 bedeutet. Für Sauerstoff und Stickstoff berechnete er die Beobachtungen nach dieser Formel, welche aber für ausgedehnte Intervalle noch weniger stimmen kann, als die Formel von VAN DER WAALS. Aus besonderen Vorstellungen über die Kräfte zwischen den Molekülen eines Gases schloss LAGRANGE⁶⁾, dass

$$p = f \frac{T}{\rho} \frac{\left(\frac{r}{\rho}\right)^2}{1 - \left(\frac{r}{\rho}\right)^2} - A$$

ist, wo f eine Constante, r der Radius, ρ die halbe Entfernung der Moleküle, A eine Function der Anziehung ist und berechnete für Wasserstoff bei $4^\circ \frac{r}{2\rho} = 0.07$ bei Kohlensäure von $0^\circ \frac{r}{2\rho} = 0.1215$. SCHILLER⁷⁾ zeigte, dass, um die JOULE-THOMSON'schen Versuche in ihrer Vervollständigung durch NATANSON darzustellen, die CLAUSIUS'sche Gleichung der Form bekommen müsste

$$\left(p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma T) = RT,$$

in welcher $\lambda, \mu, \beta, \gamma, R$ Constanten sind.

SUTHERLAND⁸⁾ kam durch theoretische Untersuchung der Molekularkräfte auf die Form

$$pv = RT \left(\frac{1 + \frac{k}{2}}{v - \frac{k}{2}} \right) - \frac{b}{v},$$

während BRILLOUIN ganz allgemeine Betrachtungen über die möglichen Formen der Zustandsgleichung aufstellte.

1) AMAGAT, Compt. rend. 94, pag. 847. 1882.

2) SCHMIDT, Abh. d. böhm. Ges. der Wiss. I. Folge 6. Prag 1867; WIED. ANN. 11, pag. 171. 1880.

3) THIESEN, WIED. ANN. 24, pag. 467. 1885.

4) MAREK, CARL. REP. 18, pag. 544. 1852.

5) DE HEEN, Bull. Ac. Belg. (3) 14, pag. 46. 1887.

6) LAGRANGE, Bull. Ac. Belg. 76, pag. 171. 1883.

7) SCHILLER, WIED. ANN. 40, pag. 149. 1890.

8) SUTHERLAND, Phil. mag. (5) 35, pag. 111. 1893.



37) VAN DER WAALS hatte seine Gleichung zunächst aufgestellt, indem er von der kinetischen Gastheorie ausging. Eine weitere Analyse des kinetischen Problems führte VIOLI¹⁾ auf die Form

$$p + \frac{a}{2[v(1-b)(1-\alpha t)]^2} v(1-b) = R,$$

worin a , b , vom Molekulargewicht μ und von der Anzahl der Atome im Molekül abhängen.

Ausführliche Untersuchungen über die Zustandsgleichung aus der kinetischen Gastheorie stellte TAIT²⁾ an. Er kam auf die Form

$$p(v - \beta) = RT - \frac{A}{v - \gamma} + \frac{E}{v - a}$$

und bestätigte sie auch an den Messungen von ANDREWS. Später stellte er⁴⁾ für Aether die Gleichung auf

$$p = 27 \cdot 2 \left(1 - \frac{(v - 3 \cdot 5)^3}{v^2(v - 1 \cdot 5)} \right).$$

Eine Discussion über die Formel von VAN DER WAALS gegenüber der von TAIT fand zwischen RAYLEIGH, KORTEWEG und TAIT statt⁵⁾.

38) In einer Reihe von Arbeiten hat ANTOINE⁶⁾ eine ganz andere Form der Zustandsgleichung auf Kohlensäure und Stickstoff angewendet, nämlich für Kohlensäure

$$\log pv = \frac{A}{B + t},$$

für Stickstoff

$$pv = D(p + t),$$

worin $\beta = 273 \cdot 6 - Vp$, $D = 2 \cdot 830 + 0 \cdot 00191 p''$ ist. Diese Darstellungen haben natürlich keinerlei Bedeutung⁷⁾.

39) Aus der Formel von VAN DER WAALS ergibt sich, dass für constantes Volumen der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur dargestellt ist durch

$$p = \gamma T - \delta,$$

also p eine lineare Function von T ist. Nach CLAUDIUS-SARRAU wäre dagegen

$$p = \gamma T - \delta e^{-T}.$$

Nun haben RAMSAY und YOUNG bei ihren ausgedehnten Messungen über Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure⁷⁾ u. s. w. immer die lineare Formel $p = \gamma T - \delta$ bestätigt gefunden. FITZGERALD⁸⁾ hat dazu die Bemerkung gemacht, dass aus $p = \gamma T - \delta$ folgt, dass die spezifische Wärme c_v bei constantem Volumen nur eine Function der Temperatur, nicht des Volumens ist, und dass für die Dämpfe sich die Energie und die Entropie in den Formen darstellen lassen müssen

$$U = \varphi(T) + \psi(v)$$

$$S = \varphi_1(T) + \psi_1(v).$$

Obwohl aber RAMSAY und YOUNG fanden, dass bei constantem Volumen

$$p = \gamma T - \delta$$

1) VIOLI, Rend. Acc. Lincei 4, pag. 285, 316, 462, 513. 1888.

2) TAIT, Proc. Edinb. Soc. 16, pag. 65. 1889.

3) TAIT, Proc. Edinb. Soc. 18, pag. 265. 1891.

4) S. Nature, Bd. 45, pag. 80, 152, 199. 1891.

5) ANTOINE, Compt. rend. 108, pag. 896. 1889; Compt. rend. 110, pag. 1122. 1890.

6) S. auch die Arbeiten von PUSCHL, Monatshefte für Chemie 1888, pag. 98; 8, pag. 327. 1889.

7) RAMSAY u. YOUNG, Phil. mag. (5) 23, pag. 435. 1887; 24, pag. 196. 1887 u. s. w.

8) FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 50. 1887.

ist, behaupten sie jedoch ausdrücklich, dass γ und δ nicht in so einfacher Weise vom Volumen abhängen, wie es die VAN DER WAALS'sche Formel verlangt. Nach dieser wäre nämlich

$$\gamma = \frac{R}{v - b} \quad \delta = \frac{a}{v^2}.$$

40) Für ein Gas, welches aus zwei Bestandtheilen gemischt ist, hat VAN DER WAALS¹⁾ seine Formel erweitert. Setzt man nämlich das Mischungsverhältniss der beiden Substanzen gleich x , so wird

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

worin

$$\begin{aligned} a_x &= a_1(1 - x)^2 + 2a_{12}x(1 - x) + a_2x^2 \\ b_x &= b_1(1 - x) + b_2x \end{aligned}$$

ist. Diese Gleichung ist von VAN DER WAALS selbst, dann von KORTEWEG²⁾ BLÜMCKE³⁾ zu interessanten theoretischen Untersuchungen, von KUENEN⁴⁾ zu interessanten experimentellen Forschungen über Gemische von Kohlensäure und Chloräthyl benutzt worden, auf die jedoch hier nur hingewiesen werden kann

1) VAN DER WAALS, Arch. néerlandais 24, pag. 1. 1890; Beibl. 14, pag. 570.

2) KORTEWEG, Arch. néerl. 24, pag. 295. 1890.

3) BLÜMCKE, OSTWALD's Zeitschr. 6, pag. 153, 407. 1890; 8, pag. 554. 1891; 9, pag. 78 722. 1892.

4) KUENEN, Dissertation, Leyden 1892, 67 etc.; Beibl. 16, pag. 521; Ak. Vetensk. Amsterdam, pag. 15. 1892; Beibl. 17, pag. 21; OSTWALD's Zeitschr. 11, pag. 38. 1893.