

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

Band IX. Jahrgang 1879.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1879.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 7. Juni 1879.

Herr v. Jolly legt vor:

„Ueber das Gesetz der Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes“ von A. Winkelmann.

§. 1.

Man hat bisher vergeblich versucht, ein Gesetz, welches den Zusammenhang der Spannkräfte und der zugehörigen Temperatur des gesättigten Wasserdampfes angibt, zu entdecken und hat sich begnügen müssen, durch mehr oder weniger complicirte Formeln diesen Zusammenhang empirisch darzustellen. Seit meiner Arbeit¹⁾ über „Dampfspannungen homologer Reihen und das Kopp'sche Gesetz constanter Siedepunkts-Differenzen“ habe auch ich mich nach dieser Richtung hin vielfach bemüht und glaube ich, eine einfache Beziehung gefunden zu haben; diesselbe lautet folgendermassen:

„Wählt man Drucke des gesättigten Wasserdampfes derartig, dass dieselben eine geometrische Reihe bilden, so bilden auch die den Drucken entsprechenden Temperaturen eine geometrische Reihe, wenn man zu jeder Temperatur Cels. die Zahl 100 addirt.“

1) Wied. Ann. Bd. 1. S. 430. (1877.)

Dieses Gesetz lässt sich in anderer Form auch so aussprechen:

„Zählt man die Temperaturen Cels. des gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur -100° , so ist das Verhältniss zweier Temperaturen nur von dem Verhältniss der beiden entsprechenden Drucke und nicht von diesen Druckenselbst abhängig.“

Um an einem Beispiel das Gesetz zu erläutern, sind in der folgenden Tabelle die Temperaturen nach den Beobachtungen Regnault's zusammengestellt, welche einem Drucke von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ etc. Atmosphären entsprechen.

Tabelle I.

Druck in Atmosphären	Temperatur Cels
1	100°
$\frac{1}{2}$	81,71
$\frac{1}{4}$	65,36
$\frac{1}{8}$	50,64
$\frac{1}{16}$	37,31
$\frac{1}{32}$	25,14
$\frac{1}{64}$	13,82
$\frac{1}{128}$	3,69
$\frac{1}{256}$	-5,60

Die Drucke in vorstehender Tabelle sind so gewählt, dass jeder folgende Druck die Hälfte des vorhergehenden beträgt; wenn daher das erwähnte Gesetz richtig ist, so müssen die Verhältnisse der aufeinander folgenden Temperaturen, jede Temperatur um 100 vermehrt, einander gleich sein. Diese Verhältnisse sind die folgenden:

$$\frac{100 + 100}{81,71 + 100} = 1,101; \quad \frac{81,71 + 100}{65,36 + 100} = 1,099;$$

$$\frac{65,36 + 100}{50,64 + 100} = 1,098; \quad \frac{50,64 + 100}{37,31 + 100} = 1,097;$$

$$\frac{37,31 + 100}{25,14 + 100} = 1,097; \quad \frac{25,14 + 100}{13,82 + 100} = 1,099;$$

$$\frac{13,82 + 100}{3,69 + 100} = 1,098; \quad \frac{3,69 + 100}{- 5,60 + 100} = 1,097.$$

Wie man sieht, sind in der That die Verhältnisse so nahe gleich, dass das Gesetz durch dieselben bestätigt erscheint.

Man kann nach dem vorliegenden Gesetze auch leicht die Temperatur t_n für den Druck von n Atmosphären berechnen, wenn man von der Temperatur 100° für den Druck von 1 Atmosphäre ausgeht. Bezeichnet nemlich a das eben gefundene constante Verhältniss, welches gleich $1,0985 = a$ gesetzt werde, so ist

$$t_n = 200 \cdot a^{\frac{\log n}{\log 2}} - 100 \quad (I)$$

Dieser Formel kann man auch die folgende Gestalt geben:

$$t_n = 200 \cdot b^{\log n} - 100 \quad (Ia)$$

$$\text{wo } b = a^{\frac{1}{\log 2}} = 1,3652 \text{ ist.}$$

Berechnet man nach vorstehender Formel die Temperaturen zu den früher angegebenen Drucken, so erhält man die folgenden Werthe, denen die beobachteten Temperaturen zur Vergleichung beigelegt sind.

Tabelle II.

Drucke in Atmosphären	Temperatur Cels.		Differenz.
	berechnet nach Formel I	beobachtet von Regnault	
1	100,00	100,00	
$\frac{1}{2}$	82,06	81,71	— 0,35
$\frac{1}{4}$	65,74	65,36	— 0,38
$\frac{1}{8}$	50,88	50,64	— 0,24
$\frac{1}{16}$	37,35	37,31	— 0,04
$\frac{1}{32}$	25,04	25,14	+ 0,10
$\frac{1}{64}$	13,82	13,82	+ 0,00
$\frac{1}{128}$	3,62	3,69	+ 0,07
$\frac{1}{256}$	— 5,66	— 5,60	— 0,06

§ 2.

Nachdem im vorigen § gezeigt ist, dass das Gesetz bei den Drucken unterhalb einer Atmosphäre mit sehr grosser Annäherung besteht, ist auch bei höhern Drucken das Gesetz zu prüfen. Man erhält nach den Beobachtungen Regnault's folgende Temperaturen bei den entsprechenden Drucken.

Druck in Atmosphären	Temperatur Cels.
1	10,00
2	120,60
4	144,00
8	170,81

Bildet man wie früher die aufeinander folgenden Verhältnisse, so erhält man:

$$\frac{120,6 + 100}{100 + 100} = 1,103; \quad \frac{144,00 + 100}{120,6 + 100} = 1,106;$$

$$\frac{170,81 + 100}{144,00 + 105} = 1,107;$$

Die Verhältnisszahlen, welche nach dem Gesetze einander gleich sein sollen, zeigen deutlich die annähernde Gültigkeit des

Gesetzes, der Zuwachs beträgt nur 0,4 Procent. Nimmt man aus den Angaben des vorigen § die kleinste Verhältnisszahl nemlich 1,097 und vergleicht sie mit der jetzt erhaltenen grössten 1,107, so sieht man, dass die Differenz weniger als 1 Procent des Werthes ausmacht. Die Druckgrenzen, innerhalb derer dieser Unterschied auftritt, sind $\frac{1}{256}$ Atmosphäre und 8 Atmosphären oder ungefähr 3^{mm} und 6080^{mm} Quecksilber.

Das vorliegende Gesetz in Betreff des Wasserdampfes verhält sich ähnlich wie das Boyle'sche Gesetz in Hinsicht der leicht comprimibaren Gase. Wie dieses um so genauer mit der Wirklichkeit stimmt, je kleiner die Drucke sind für welche es angewandt wird, ebenso stellt das vorgeführte Gesetz in niedrigen Drucken sehr nahe die beobachteten Werthe dar und zeigt um so grössere Abweichungen, je höher die Drucke werden.

Würde man beim Wasserdampf von einer andern Temperatur als -100° ausgehen, so würden die Verhältnisszahlen sich ändern, eine nennenswerthe grössere Uebereinstimmung derselben liesse sich aber nicht erzielen. Ich habe aber auch Werth darauf gelegt, diese Ausgangstemperatur so zu bestimmen, dass die Verhältnisszahlen in den niedrigen Drucken unterhalb einer Atmosphäre möglichst übereinstimmen, weil ich glaube, dass das Gesetz gerade bei diesen kleinen Drucken seinen vollkommensten Ausdruck finden muss. Setzt man in der Formel (Ia) $n = 0$, um die Temperatur bei dem Drucke 0 zu bestimmen, so wird $b^{\log n} = 0$ und daher die Temperatur $t_0 = -100$. Dieses Resultat sagt aus, dass der Wasserdampf bei (-100°) den Druck 0 besitzt, also bei (-100°) das Wasser mit der Verdampfung beginnt.

§. 3.

Da eine Formel mit nur einer Constanten, wie in § 1 gezeigt ist, das einfache Gesetz darstellt, so liess sich ver-

muthen, dass auch die Abweichung des Wasserdampfes von diesem Gesetze, welche besonders in höheren Drucken auftritt, wogegen sie in niedrigen Drucken nicht beachtenswerth ist, sich leicht zum Ausdrucke bringen liess. Will man an der Formel (I) eine Correction anbringen, welche die erwähnten Abweichungen compensiren soll, so ist dieselbe so zu wählen, dass sie bei niedrigen Drucken nahezu verschwindet.

Bezeichnet man mit t_n die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes bei einem Drucke von n Atmosphären, so wurde der Formel folgende Gestalt gegeben:

$$t_n = 200 \left\{ a \cdot (n + 1)^c \right\}^{\frac{\log n}{\log 2}} - 100 \quad (\text{II})$$

In dieser Formel

$$\text{ist } c = 0,0033$$

Die Formel nimmt dann entsprechend der Gleichung (Ia) die folgende Form an:

$$t_n = 200 \left\{ b(n + 1)^d \right\}^{\log n} - 100 \quad (\text{II a})$$

$$\text{wo } b = a^{\frac{1}{\log 2}} = 1,3652$$

$$\text{und } d = \frac{c}{\log 2} = 0,010965$$

Diese Formel wurde benutzt, um alle Werthe der folgenden Tabelle zu berechnen; da $(n + 1)^d$ für kleine Werthe von n nahezu gleich 1 ist, in diesem Falle also der Factor $(n + 1)^d$ kaum einen Einfluss auf das Resultat ausübt, so genügt die Formel ebenso für kleine, als für die grössten von Regnault beobachteten Drücke.

Tabelle III.

Druck in Atmosphären	Temperatur Cels.		Differenz
	nach Regnault ¹⁾	nach der Formel II a	
22,89	220,00	220,19	— 0,19
15,38	200,00	200,11	— 0,11
12,42	190,00	190,05	— 0,05
10	180,31	180,33	— 0,02
9	175,77	175,74	+ 0,03
8	170,81	170,76	+ 0,05
7	165,34	165,40	— 0,06
6	159,22	159,09	+ 0,13
5	152,22	152,05	+ 0,17
4	144,00	143,81	+ 0,11
3	133,91	133,70	+ 0,21
2	120,60	120,44	+ 0,17
1	100,00	100,00	+ 0,00
$\frac{1}{2}$	81,71	81,86	— 0,15
$\frac{1}{4}$	65,36	65,57	— 0,21
$\frac{1}{8}$	50,64	50,77	— 0,13
$\frac{1}{16}$	37,31	37,06	+ 0,25
$\frac{1}{32}$	25,14	25,12	+ 0,02
$\frac{1}{64}$	13,82	13,76	+ 0,06
$\frac{1}{128}$	3,69	3,76	— 0,07
$\frac{1}{256}$	— 5,60	— 5,50	+ 0,10

Eine Uebersicht der in der 4. Reihe gegebenen Differenzen zeigt, mit welcher Genauigkeit die Beobachtungen Regnault's durch die Formel II oder IIa dargestellt werden.

Nachdem in der Formel II — durch die als Faktor von der Constanten a in der Formel I angebrachte Correction

1) Die Temperaturen für die Drucke von 10 bis 1 Atmosphäre sind aus Zeuner's Tabelle (Mechanische Wärmetheorie 1866. S. 254) entnommen.

$(n + 1)^{\circ}$ — ein Ausdruck gefunden ist, welcher die Beobachtungen sehr gut wiedergibt, fragt es sich, ob die Abweichungen des Wasserdampfes von dem einfachen Gesetze sich nicht auch durch eine Eigenschaft des Dampfes selbst erklären lassen. Ich vermuthe, dass die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes jene Eigenschaft ist und bin damit beschäftigt, die Werthe, welche die mechanische Wärmetheorie für die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes liefert, in dieser Hinsicht zu verwerthen.

§ 4.

Das vorliegende Gesetz über den Zusammenhang der Spannkkräfte und der zugehörigen Temperaturen des gesättigten Wasserdampfes bezieht sich nicht allein auf den Wasserdampf, sondern auch auf die Dämpfe anderer Flüssigkeiten, wenn ein von Dühring gefundenes Gesetz über die Siedetemperaturen verschiedener Flüssigkeiten bei demselben Drucke richtig ist. Das Dühring'sche Gesetz lässt sich so aussprechen: Siedet das Wasser unter einem Drucke von n Atmosphären, bei der Temperatur t_n und siedet eine andere Flüssigkeit (z. B. Alkohol) unter demselben Drucke bei der Temperatur T_n , so ist

$$T_n = r + q \cdot t_n \quad (\text{III})$$

wo r und q zwei constante Grössen sind, die von dem Drucke n unabhängig sind und nur von der Natur der zweiten Flüssigkeit abhängen ¹⁾.

Für Alkohol ist nach Dühring $r = -12,14$
 $q = 0,904$

Nun ist nach der Formel (Ia)

$$t_n = 200 \cdot b^{\log n} - 100$$

1) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie von Dr. E. Dühring (1878) S. 77.

Daher nach Formel III

$$T_n = q \cdot 200 \cdot b^{\log n} - q \cdot 100 + r.$$

Setzt man $q \cdot 200 = A$

$$- q \cdot 100 + r = - B$$

so hat man

$$T_n = A \cdot b^{\log n} - B. \quad (IV)$$

Man findet für Alkohol aus den Werthen für q und r

$$A = 180,8$$

$$B = 102,54$$

Die Formel (IV) sagt aus, dass für die gesättigten Dämpfe der zweiten Flüssigkeit (z. B. Alkohol) dasselbe Gesetz besteht wie für die Wasserdämpfe, nur sind die Temperaturen nicht von (-100°) sondern von $(-B)$, (beim Alkohol von $-102,54$), an zu zählen.

Der Alkohol würde nach dem Werthe von $-102,54$, bei dieser Temperatur den Druck 0 besitzen, also mit der Verdampfung beginnen. Dühring hat für Wasser die Temperatur, bei welcher die Verdampfung beginnt, vermöge seines Gesetzes durch Vergleichung der Spannkkräfte von Schwefel, Wasser und Glycerin innerhalb der Grenzen (-89°) und (-120°) bestimmt und dieselbe dann aus Gründen, deren Entwicklung uns hier zu weit führen würde, gleich (-100°) gesetzt. Wie ich schon erwähnt habe, kann man den Ausgangspunkt (-100°) beim Wasser um Weniges ändern, so dass der Beginn der Verdampfung sich nur bis auf einige Grade genau angeben lässt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, das Verhältniss der beiden Gesetze, des Dühring'schen und des von mir aufgestellten Gesetzes nochmals darzulegen. Das Gesetz von Dühring bezieht sich auf den Zusammenhang der Siede-

temperaturen verschiedener Flüssigkeiten bei demselben Drucke, oder lehrt die Abhängigkeit der Spannkraftskurven verschiedener Flüssigkeiten untereinander kennen. Das von mir aufgestellte Gesetz hingegen zeigt den innern Zusammenhang, welchen eine Spannkraftscurve in ihren einzelnen Theilen besitzt, ein Zusammenhang, welcher sich aus dem Dühring'schen Gesetze nicht ableiten lässt. Nachdem aber dieser Zusammenhang durch das von mir aufgestellte Gesetz für einen Dampf, den Wasserdampf gefunden ist, folgt aus der Annahme des Dühring'schen Gesetzes, dass dieser Zusammenhang sich nicht allein auf die Dämpfe des Wassers beschränkt, sondern auch für die Dämpfe anderer Flüssigkeiten gilt.

Ebenso wie das von mir aufgestellte Gesetz Abweichungen in höhern Drucken zeigt, so zeigt auch, wie ich mich überzeugt habe, das Dühring'sche Gesetz solche Abweichungen. Wenn man daher eine Genauigkeit haben will, welche jener gleichkommt, die in der Tabelle III für Wasserdämpfe vorhanden ist, so muss man für jede Flüssigkeit in ähnlicher Art eine Correction berechnen, wie ich diese für den Wasserdampf ausgeführt habe. Ich will hierauf, ebenso wie auf die Consequenzen, welche das Gesetz zeigt in einer folgenden Arbeit eingehen.
