

Über die inneren Kräfte von Flüssigkeiten und Gasen

von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. October 1891.)

1. Wenn eine Flüssigkeit, unter dem äusseren Drucke p stehend, bei Erhöhung ihrer Temperatur t um dt ihr Volumen v um dv erweitert und die Wärme dabei nebst der äusseren Arbeit $= pdv$ im Allgemeinen auch eine innere Arbeit $= idv$ leistet, so muss nach bekannten, in der mechanischen Wärmetheorie angenommenen Sätzen die Summe $p+i$ der Bedingung

$$p+i = T \left(\frac{dp}{dt} \right)$$

entsprechen, wo T die absolute Temperatur bedeutet und die Klammern des Differentialquotienten von p anzeigen, dass er sich auf constantes Volumen bezieht.

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Differentiation für constante Temperatur

$$\left(\frac{dp}{dv} \right) + \left(\frac{di}{dv} \right) = T \left(\frac{d^2p}{dv dt} \right)$$

oder, wenn man die experimentell ermittelbare Grösse

$$-v \left(\frac{dp}{dv} \right) = e$$

setzt und sonach e der Elasticitätscoefficient oder die reciproke Zusammendrückbarkeit ist:

$$\left(\frac{di}{dv} \right) = \frac{1}{v} \left[e - T \left(\frac{de}{dt} \right) \right]$$

Für den kritischen Zustand einer Flüssigkeit, wo dieselbe mit ihrem Dampfe identisch und $e = 0$ ist, folgt hieraus

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = -\frac{T}{v} \left(\frac{de}{dt}\right);$$

es ist also, weil e im genannten Punkte durch Erwärmung bei constantem Volumen positiv wird, $\left(\frac{di}{dv}\right)$ negativ, d. h. die Grösse i nimmt durch Compression zu.

Lässt man eine Flüssigkeit von ihrem kritischen Zustande an unter gleich bleibendem Drucke immer tiefer erkalten und denkt man sich einfach, dass sie bis zum absoluten Nullpunkte der Temperatur nicht erstarre, so wird für dieselbe zuletzt $T = 0$; dann ist

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = \frac{e}{v}$$

geworden und folglich bei einer gewissen Temperatur von negativen zu positiven Werthen übergegangen. In dem Punkte, wo dieser Zeichenwechsel eintritt, ist

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = 0,$$

hier nimmt i durch Compression nicht mehr zu und ist also unter dem obwaltenden Drucke ein Maximum. Bei der kritischen Temperatur, wo i durch Compression wächst, tritt dessen Maximum erst bei einem den kritischen übersteigenden Druck ein, woraus folgt, dass dasselbe mit Abnahme der Temperatur auf kleinere Drucke übergeht, und es muss daher auch eine Temperatur geben, bei welcher jenes Maximum auf den gewöhnlichen Druck fällt. Je nach der Lage dieser Temperatur wird folglich die Grösse i für eine Flüssigkeit unter den gewöhnlichen Umständen durch Compression entweder zuerst bis zu einem Maximum wachsen und dann abnehmen, oder dieselbe wird schon von Anfang an abnehmen. Beide Fälle kommen wirklich vor.

2. Um dies aus Versuchsdaten zu entnehmen, kann man dem Ausdrücke für $p+i$ eine etwas veränderte Form geben.

Setzt man nämlich die als Ausdehnungscoefficient zu bezeichnende Grösse

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = a,$$

so wird $\left(\frac{dp}{dt}\right) = ae$ und man hat folglich

$$p + i = Tae.$$

Für Wasser ist bei 4° unter dem gewöhnlichen Drucke $a = 0$ und daher

$$1 + \frac{di}{dp} = Te \frac{da}{dp}.$$

Amagat findet bei einem Drucke von 500 Atmosphären zwischen 0° und 10°

$$a = 0.000156;$$

da die Zunahme von a mit dem Drucke immer langsamer wird, so kann man für den Anfangsdruck

$$\frac{da}{dp} > \frac{0.000156}{500}$$

setzen und hiermit erhält man, $e = 20000$ und $T = 277$ gesetzt:

$$\frac{di}{dp} > 0.728,$$

wonach i durch Compression zunimmt.¹

¹ Man kann übrigens für das Dichtemaximum des Wassers den wirklichen Werth von $\frac{di}{dp}$ leicht finden. Bedeutet $c = \frac{1}{e}$ die Zusammendrückbarkeit, so ist allgemein

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt};$$

dennach wird für den genannten Punkt

$$1 + \frac{di}{dp} = -\frac{T}{c} \cdot \frac{dc}{dt}$$

und mit den bezüglichen Angaben von Pagliani und Vicentini berechnet sich $\frac{di}{dp} = 0.865$.

Unter dem Drucke von 3000 Atmosphären wird bei niedriger Temperatur a stationär und somit

$$1 + \frac{di}{dp} = T a \frac{de}{dp},$$

während $a = 0.000383$ und e verdoppelt ist. Die Zunahme von e als gleichmässig angenommen, ist für den genannten Druck

$$\frac{de}{dp} = \frac{20000}{3000}$$

und man erhält, wieder $T = 277$ gesetzt:

$$\frac{di}{dp} = -0.293,$$

wonach i jetzt durch Compression abnimmt und folglich ein Maximum überschritten hat.

Für Äther nimmt a durch Compression ab, während ae wächst; diese Zunahme wird aber auch hier langsamer, so dass die Grösse i , während sie bis zum Drucke von 1000 Atmosphären sich wenig ändert, durch höheren Druck entschieden abnimmt und also ein Maximum überschritten hat. Da wahrscheinlich weiterhin die Zunahme von ae sich noch verlangsamt, so wird damit die Summe $p+i$ zunächst mehr und mehr stationär werden und bei hinreichender Compression wird daher annähernd $di = -dp$ sein. Dieser Fall dürfte bei einer so schwer zusammendrückbaren Flüssigkeit wie Quecksilber schon ohne weitere Verdichtung erreicht sein.

Das einschlägige Verhalten der festen Körper entspricht wirklich der angedeuteten Vermuthung. Bei seinen Versuchen über die Temperaturveränderung von Metalldrähten bei Dehnung und Zusammenziehung fand Edlund,¹ dass die verschluckte oder entwickelte Wärme innerhalb der Elasticitätsgrenze dem spannenden Gewichte und somit auch der erzeugten Volumveränderung proportional war. Hieraus folgt, dass in diesen Versuchen die bezügliche Summe $p+i$ für jeden Draht constant blieb, d. h. es war jedesmal $di = -dp$ oder i nahm bei Dehnung

¹ Poggendorff's Annalen, Bd. CXXVI, S. 539.

um den gleichen Betrag wie der äussere Zug ($-p$) zu. Es ist klar, dass i , durch Dehnung wachsend, einem Maximum zugehen muss, dessen Existenz man sonach als erwiesen betrachten kann, welches aber im Allgemeinen nicht erreichbar sein dürfte.

Man denke sich einen festen Körper, welcher, ohne eine bleibende Veränderung zu erleiden, eine mechanische Ausdehnung bis zum Maximum von i gestatte. Bei Annäherung an dasselbe wird natürlich $p+i$ nicht constant bleiben, sondern mit wachsender Geschwindigkeit abnehmen, und es kann diese Abnahme so weit gehen, dass $p+i=0$ und bei weiterer Dehnung negativ wird; dann ist aber zugleich der entsprechende Werth von a negativ geworden, d. h. der Körper zieht sich nun bei Erwärmung zusammen. Es scheint sonach Kautschuk ein Körper zu sein, bei welchem durch hinreichende Dehnung die Grösse i ihrem Maximum nahe kommt oder es vielleicht sogar überschreitet.

3. Im Nullpunkte der absoluten Temperatur ist für jede Substanz $p+i=0$. Durch eine Erhöhung der Temperatur um dt wird hier

$$\frac{di}{dt} = ae$$

und man sieht, dass a von $T=0$ angefangen positiv oder negativ ausfällt, je nachdem i dort mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Sehr bemerkenswerth ist es nun, dass der letztere Fall sich immer durch blosser Compression in den ersteren überführen lässt.

Aus dem vorigen Ausdrucke für $p+i$ folgt nämlich

$$\frac{di}{dp} = -1 + T \frac{d(ae)}{dp}$$

und es hat sich ergeben, dass für jede unter gewöhnlichem Drucke stehende Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur $\frac{di}{dp} = 0$ werden muss. Von diesem Punkte an wird letzterer Quotient mit sinkender Temperatur negativ, bis er bei $T=0$ algebraisch am kleinsten, nämlich $= -1$ wird. Es erhellt also, dass i durch Compression für $T=0$ stärker abnimmt als für jeden Punkt oberhalb, und folglich muss es immer eine Compression oder Verdichtung geben, welche bewirkt, dass die

genannte Grösse dortselbst kleiner ausfällt als für jeden anderen Punkt. Ist dies durch entsprechenden Druck erzielt, so bleibt unter demselben Drucke die Summe $p+i$ für jede Temperatur ober $T=0$ positiv, der Eintritt eines negativen Werthes von a erscheint somit dann überhaupt ausgeschlossen.

Demnach kann a , wenn dessen Werth für eine Substanz durch Erkalten unter dem gewöhnlichen Drucke Null und negativ wird, durch Compression derselben stets positiv bleibend erhalten werden. Es muss dann offenbar einen Druck geben, welcher der grösste ist, wobei durch Erkalten $a=0$ werden kann. Da nun für den Verlauf eines Nullwerthes von a die Bedingung

$$\frac{da}{dt} dt + \frac{da}{dp} dp = 0$$

zu erfüllen ist, so sieht man, dass, weil a in diesem Falle durch Compression wachsen muss, der zu $a=0$ gehörige Druck mit sinkender Temperatur immer grösser wird, so lange dabei $\frac{da}{dt}$ positiv bleibt oder a durch Erkalten abnimmt; sobald aber

$$\frac{da}{dt} = a = 0$$

wird, hat wirklich der Druck seinen grössten für $a=0$ möglichen Werth erreicht. Zugleich folgt, dass dann $\frac{d^2a}{dt^2}$ positiv und somit der Nullwerth von a für constanten Druck ein Minimum ist. Diesen merkwürdigen Zustand habe ich in einer früheren Abhandlung¹ als Halt- und Wendepunkt der Dichte bezeichnet.

Lässt man von diesem Punkte an den Druck abnehmen, so wird das Minimum von a negativ und es gibt folglich dann jedesmal zwei Temperaturen, wobei $a=0$ wird; bei der höheren ist $\frac{da}{dt}$ positiv und die Dichte ein Maximum, bei der tieferen ist jener Quotient negativ und die Dichte ein Minimum. Je kleiner der Druck, desto stärker negativ wird das Minimum von a und desto weiter gehen dessen zwei Nullwerthe auseinander, indem

¹ Diese Berichte, Bd. XCVIII, Abth. II. a., Jänner 1889, S. 174.

nämlich das Maximum der Dichte auf immer höhere, das Minimum dagegen auf immer tiefere Temperaturen fortrückt. Der Druck kann so klein werden, dass letzteres gerade auf $T = 0$ fällt; für noch kleinere Drucke gibt es weiter kein Minimum der Dichte mehr, sondern es bleibt dann a von ihrem Maximum angefangen für alle tieferen Temperaturen und auch bei $T = 0$ negativ.

Da ein Dichtemaximum überhaupt nur dann eintreten kann, wenn a durch Compression zunimmt, so gilt das Gesagte nicht für das Wasser allein, sondern auch für die bekannten, bei niedriger Temperatur ein Dichtemaximum darbietenden festen Körper, was insofern wichtig ist, als hier das Bedenken wegfällt, welches bei Wasser daraus entspringt, dass es durch Kälte zu erstarren pflegt.

Bei dem Drucke des Halt- und Wendepunktes der Dichte ist der Nullwerth von a und der gleichzeitige Nullwerth von $\frac{dv}{dt} = av$ ein Minimum, d. h. beide Grössen nehmen mit einander bei constantem Drucke sowohl mit sinkender, als auch mit steigender Temperatur zu. Durch eine Verstärkung des Druckes wird das Minimum von a wie dasjenige von $\frac{dv}{dt}$ positiv und zugleich verschoben sich beide Minima, aber ersteres schneller als letzteres, auf höhere Temperaturen. Liesse man also Wasser bei einem solchen Drucke erkalten, so würde es kein Dichtemaximum mehr, sondern nur ein Minimum von a und weiterhin auch ein Minimum von $\frac{dv}{dt}$ erreichen. Bei dem Quecksilber erreicht a in der That nach der Ausdehnungsformel von Wüllner ungefähr bei 80° ein Minimum, und die bei niedriger Temperatur eintretende Constanz des Quotienten $\frac{dv}{dt}$ kann als dessen entsprechendes Minimum gelten. Ich glaube demnach, dass, wenn es möglich wäre, Quecksilber mechanisch auszudehnen, ein Zustand desselben verwirklicht werden könnte, wobei es sich durch Erwärmung zusammenzöge. Der bei Wasser positive Druck des Halt- und Wendepunktes der Dichte müsste hier negativ sein.

Ähnlich wie bei Quecksilber scheint auch bei den festen Metallen die Wärmeausdehnung mit der Temperatur zu verlaufen.

Wenn meine Anschauung richtig ist, würde sonach ein Metall, bis zu einem hinreichenden Grade mechanisch ausgedehnt, sich ähnlich wie stark gedehnter Kautschuk verhalten. Wirklich erwähnt Edlund,¹ dass Metalldrähte bei sehr starker Dehnung nicht kälter, sondern wärmer wurden, wozu er allerdings bemerkt, dass dieselben dann schon ihre Elasticitätsgrenze überschritten hatten; immerhin aber dürfte die Sache Beachtung verdienen, da vielleicht jene beobachtete Erwärmung nicht ganz auf Rechnung des Überschreitens der Elasticitätsgrenze zu setzen ist.

Indem die Summe $p+i$ für ein Dichtemaximum Null wird, ist es unmittelbar evident, dass i auch negativ sein kann. Da nun diese für gewöhnlich positive Grösse bei flüssigen und festen Körpern durch Compression entweder nach Überschreitung eines Maximums oder schon von Anfang an abnimmt, so scheint es, dass dieselbe durch hinreichend gesteigerten Druck jedesmal endlich auf Null gebracht und dann negativ werden müsste. Erniedrigung der Temperatur würde den hiezu nöthigen Druck vermindern, und bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkte muss i für jeden Körper selbst bei geringem Drucke negativ sein.

4. Für eine Flüssigkeit nimmt unter den gewöhnlichen Umständen das Product ae durch Compression zu und vermöge der aus $\left(\frac{dp}{dt}\right) = ae$ folgenden Gleichung

$$\left(\frac{de}{dt}\right) = -v \left(\frac{d(ae)}{dv}\right)$$

ergibt sich, dass $\left(\frac{de}{dt}\right)$, wie im kritischen Punkte, auch im gewöhnlichen Falle positiv ist.

Bei einer gewissen Temperatur zwischen der kritischen und $T=0$ wird für gewöhnlichen Druck $\left(\frac{di}{dv}\right) = 0$ und i ein Maximum, welches für höhere Temperaturen auf grössere Drucke übergeht und bei der kritischen Temperatur auf einen den kritischen über-

¹ Poggendorff's Annalen, Bd. CXIV, S. 37.

steigenden Druck fällt. Da der Verlauf dieses Maximums der Bedingung

$$\left(\frac{d^2i}{dv^2}\right) dv + \left(\frac{d^2i}{dv dt}\right) dt = 0$$

entsprechen muss, so ist gleichzeitig $\left(\frac{d^2i}{dv dt}\right)$ negativ; aus dem Obigen folgt aber

$$\left(\frac{d^2i}{dv dt}\right) = -\frac{T}{v} \left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$$

und man sieht also, dass $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$ sowohl für den kritischen Punkt, als auch für die gewöhnlichen Zustände einer Flüssigkeit positiv sein muss.

Der bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit und namentlich im Maximum von i durch Compression wachsende Werth von ae geht, indem seine Zunahme sich mehr und mehr verlangsamt, offenbar einem Maximum zu. Denkt man sich dieses erreicht, so ist $\left(\frac{de}{dt}\right) = 0$ und zugleich, weil dann e für constantes Volumen ein Maximum ist, $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$ negativ; letzterer Quotient hat also während des Überganges sein Vorzeichen gewechselt. In dem Punkte, wo derselbe Null wird, ist $\left(\frac{de}{dt}\right)$ für constantes Volumen ein Maximum und somit $\left(\frac{d^3e}{dt^3}\right)$ negativ; hieraus folgt, dass der für die gewöhnlichen Zustände einer Flüssigkeit positive Werth von $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$ nicht nur durch Verdichtung bei constanter Temperatur, sondern auch durch Erwärmung bei constanter Dichte abnimmt und daher auch im letzteren Falle endlich sein Vorzeichen wechseln muss.

Wie aus dem Gesagten erhellt, geht der Nullwerth von $\left(\frac{de}{dt}\right)$ und das entsprechende Maximum von ae mit steigender Temperatur auf grösseres Volumen (oder kleinere Dichte) über. Demnach wird man, eine Flüssigkeit von ihrem kritischen Punkte an comprimierend, wobei ae wächst, schon entsprechend früher

zu einem Maximum dieses Productes und gleichzeitigen Nullwerthe von $\left(\frac{de}{dt}\right)$, also zu einem Punkte kommen, von wo an bei weiterer Compression ersteres abnimmt und letzterer Quotient negativ wird.

5. In einer früheren Abhandlung¹ habe ich gefunden, dass a , bei einer Flüssigkeit durch Compression abnehmend, einem jedenfalls nur durch sehr starken Druck erreichbaren Minimum zugeht. Tritt dieses Minimum ein, so nimmt ae bereits mit dem Drucke zu; hieraus folgt, dass ae , wenn es nach Überschreitung seines Maximums abnimmt, bei hinreichender Compression ein Minimum werden muss. Für beide Haltpunkte dieses Productes ist der Quotient $\left(\frac{de}{dt}\right) = 0$ und zwischen beiden ist er negativ.

Mit sinkender Temperatur geht das Maximum von ae auf grössere, das Minimum dagegen auf kleinere Dichte über und es müssen daher beide bei einer gewissen, von der Natur des bezüglichen Körpers abhängigen Temperatur zusammentreffen. Ist eine Substanz bei der obwaltenden Temperatur schon unter dem gewöhnlichen Drucke soweit verdichtet, dass ae seinen zwei schon fast zusammenfallenden Haltpunkten zugleich nahe steht, so wird dieselbe bei Compression einen fast unveränderlichen Werth jenes Productes zeigen müssen. In einem Zustande solcher Verdichtung dürften die Metalle sich wirklich befinden, indem für dieselben, wie erwähnt wurde, die Summe $p + i$ bei mechanischer Dehnung constant und demgemäss der entsprechende Werth von ae vom äusseren Zuge unabhängig erscheint.

Wenn ae für eine Substanz bei ihrer Compression vom gewöhnlichen Drucke an stationär ist, nimmt dabei a noch ab und hat folglich bei einem grösseren Drucke ein Minimum und bei einem kleineren (schon negativen) Drucke ein Maximum. Ist die gedachte Substanz fest und hinreichend dehnbar, so kann eine starke mechanische Ausdehnung es erzielen, dass a sein Maximum wirklich erreicht, hierauf abnimmt, endlich Null und dann negativ wird. Ich glaube demnach, dass es möglich sein muss, jeden sich auf gewöhnliche Weise verhaltenden festen Körper, wenn

¹ Diese Berichte, Bd. XCVIII, Abth. II. a, October 1889, S. 1337.

er nur eine hinreichende Dehnbarkeit besitzt, durch spannenden Zug auf das Verhalten des stark gespannten Kautschuks zu bringen, welches also nach dieser Anschauung keineswegs eine Anomalie ist. Es hängt jedesmal nur von der Grösse des obwaltenden (positiven oder negativen) Druckes ab, ob für einen Körper, wenn er von höherer Temperatur an erkaltet, α immer positiv bleibt oder auch negativ werden kann; letzteres ist der Fall, so lange der Druck nicht über eine gewisse, von der Natur jedes Körpers bedingte Grenze geht. Diese Grenze ist der Druck des Halt- und Wendepunktes der Dichte, welcher für die meisten Substanzen negativ zu sein scheint.

6. Wenn man eine Flüssigkeit in ihrem kritischen Punkte comprimirt, so nimmt i zu und wird endlich ein Maximum, wo somit

$$\left(\frac{de}{dt}\right) = \frac{e}{T}$$

ist und daher ae durch Compression noch wächst.

Mit sinkender Temperatur und also für den flüssigen Zustand wird der zum Maximum von i gehörige Druck immer kleiner. Umgekehrt wird derselbe mit steigender Temperatur und also für den Gaszustand zunächst grösser; aus dem Gesagten ergibt sich aber bereits, dass hierbei eine Grenze erreicht werden muss.

Soll nämlich, während v und t wechseln, i in seinem Maximum und somit $\left(\frac{di}{dv}\right) = 0$ bleiben, so muss nach dem Vorigen

$$\left(\frac{d^2i}{dv^2}\right) dv = \frac{T}{v} \left(\frac{d^2e}{dt^2}\right) dt$$

sein; es kann folglich der Druck nur so lange mit der Temperatur zunehmen, als $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$ positiv bleibt. Dieser Quotient nimmt aber, wie sich oben ergab, sowohl durch Verdichtung bei constanter Temperatur, als auch durch Erwärmung bei constanter Dichte ab und er muss daher für das Maximum von i , indem hierfür Dichte und Temperatur mit einander wachsen, endlich Null werden; der dann obwaltende Druck ist der grösste, wobei $\left(\frac{di}{dv}\right) = 0$ sein kann. Indem jetzt $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$ negativ wird, geht weiterhin für

den Gaszustand das Maximum von i mit steigender Temperatur auf immer kleinere Drucke über.

Für den gewöhnlichen Zustand der permanenten Gase ist annähernd $i = 0$ und nimmt durch Verdichtung zu. Nach dem Vorstehenden wird dabei jedenfalls eine Dichte erreicht, wobei i ein Maximum ist; setzt man die Compression weiter fort, so nimmt i ab und es muss eine Dichte geben, wobei wieder $i = 0$ und dann negativ wird. Es ist sonach ein positiver Werth von i für ein permanentes Gas nur zwischen einer unteren und einer oberen Grenze des Druckes möglich.

7. Im kritischen Zustande eines dann mit der entsprechenden Flüssigkeit identischen Gases ist $\left(\frac{di}{dt}\right) = 0$ und i für constantes Volumen ein Maximum.¹ Von da an verschiebt sich dieses Maximum, wenn der Druck zunimmt, nothwendig auf eine höhere Temperatur; man sieht aber wieder, dass dieser Verlauf eine Grenze hat. In der bezüglichen Gleichung

$$\left(\frac{d^2i}{dt^2}\right) dt = \frac{T}{v} \left(\frac{d^2e}{dt^2}\right) dv$$

wird nämlich der zuerst positive Werth von $\left(\frac{d^2e}{dt^2}\right)$, durch Compression und Erwärmung abnehmend, für das genannte Maximum endlich Null, und somit geht, indem jetzt jener Quotient negativ wird, das in Rede stehende Maximum von i bei weiterer Compression auf immer tiefere Temperaturen zurück. In solcher Weise verlaufend, muss es bei einem den kritischen schon sehr weit übersteigenden Drucke wieder auf die kritische Temperatur treffen und dann unter dieselbe hinabgehen.

Die experimentell bestimmbare Grösse $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ ist vermöge der Gleichung

$$\left(\frac{di}{dt}\right) = T \left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)$$

ebenfalls im kritischen Punkte ein Maximum und muss von da an durch Erwärmung bei constantem Volumen langsam abnehmen.

¹ Diese Berichte, Bd. C, Abth. II. a, Juli 1891.

Nach dem Vorigen kann man aber durch Compression bewirken, dass dieses Maximum erst bei einer höheren Temperatur eintritt, und es ist möglich, dass die höchste Temperatur, bis zu welcher es auf solche Weise verschoben werden kann, bei Stickstoff, Sauerstoff und Luft nahe 200° beträgt. In diesem Falle wird $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ für die genannten Gase bei entsprechender Compression von 0° an noch wachsen und erst bei einer höheren Temperatur stationär werden, wie es Amagat neustens beobachtet hat.

Schon früher¹ habe ich gezeigt, dass der im kritischen Punkte maximale Werth von a , zur Bedingung $\frac{da}{dt} = 0$ gehörig, durch Compression sich auf höhere Temperaturen verschiebt und dass es eine höchste Temperatur gibt, auf welche er fallen kann. Wenn a ein jener Bedingung entsprechendes Maximum ist, nimmt $\frac{dv}{dt}$ durch Erwärmung noch zu und es ist möglich, dass dieser Quotient für die genannten Gase bei starker Compression von 0° an noch wächst und erst bei einer höheren Temperatur stationär wird, wie es gleichfalls von Amagat beobachtet wurde.

8. Die höchste Temperatur, bis zu welcher das Maximum von i durch Compression sich verschieben lässt, bildet eine Grenze, oberhalb welcher $\left(\frac{di}{dt}\right)$ bei allen Temperaturen und Drucken negativ ist. Da nach dem Obigen der Werth von i für ein permanentes Gas bei jeder Temperatur nur zwischen einer unteren und einer oberen Grenze des Druckes positiv bleiben kann, so muss man auch bei jener Grenztemperatur von dem Zustande aus, wo der genannte Quotient verschwindet, einerseits durch Verdünnung des Gases zu einem Drucke kommen, wo $i = 0$ ist und durch Compression zunimmt, während man andererseits durch Verdichtung des Gases zu einem Drucke kommen muss, wo $i = 0$ ist und durch Compression abnimmt; man sieht leicht, dass diese zwei Drucke mit steigender Temperatur einander immer näher rücken und endlich zusammenfallen. Für den hiermit erreichten Zustand ist

¹ Diese Berichte, Bd. XCVI, Abth. II, November 1887, S. 1028.

Indem der Werth von $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ vom gedachten Punkte an bei Verdichtung abnimmt, kann man durch angemessene Erniedrigung der Temperatur bewirken, dass er Null bleibt. Dieses weit genug fortsetzend, kommt man nach dem Obigen nothwendig zu einem Punkte, wo jener Quotient und somit dessen Nullwerth durch Druck ein Minimum ist; die entsprechende Temperatur bildet eine Grenze, unterhalb welcher die beiden Ausdehnungscoefficienten bei allen Temperaturen und Drucken positiv sind, während oberhalb das hier beginnende Gebiet negativer Wärmeausdehnung sich mehr und mehr ausbreitet. Vielleicht ist dieser Grenzzustand eines Gases, wo jedenfalls der Druck ein sehr hoher ist, wenigstens bei Wasserstoff experimentell erreichbar. Die bisherigen Resultate der Versuche Amagat's erscheinen bei diesem Gase einer solchen Erwartung nicht ungünstig.

Kehren wir zu dem Punkte zurück, wo die zwei Ausdehnungscoefficienten durch Druck Maxima $= 0$ sind. Von da an kann man bei fortwährend abnehmender Temperatur den Druck so wechseln lassen, dass a immer in seinem Maximum, nämlich $\frac{da}{dp} = 0$ bleibt und man muss auf solche Weise, während a immer grösser wird und der zuerst wachsende Druck schliesslich abnimmt, zum kritischen Punkte kommen, wo a ein Maximum $= \infty$ ist.

Von dem Punkte an, wo beide Ausdehnungscoefficienten durch Druck Minima $= 0$ sind, kann man bei fortwährend zunehmender Temperatur den Druck so wechseln lassen, dass a immer in seinem Minimum und also ebenfalls $\frac{da}{dp} = 0$ bleibt. Man muss auf solche Weise, während a immer stärker negativ wird und der zuerst wachsende Druck schliesslich abnimmt, zu einem Punkte kommen, wo a ein Minimum $= -\infty$ ist; hiermit ist ein (dem schon bekannten unteren coordinirter) oberer kritischer Punkt erreicht. Entsprechende Zustände der Materie scheinen den auf der Sonne bei immenser Temperatur sich abspielenden Vorgängen zu Grunde zu liegen.

9. In den gewöhnlichen Gasen und Dämpfen scheint im Allgemeinen die Grösse i einen positiven Werth zu haben und es

gibt dann ohne Zweifel jedesmal eine Verdünnung, wobei $i = 0$ ist. Durch weitere Verdünnung scheint i negativ werden zu müssen, und diese Annahme wird durch den Wasserstoff, für welchen i schon bei gewöhnlicher Dichte schwach negativ ist, thatsächlich bestätigt.

Wenn für ein Gas i negativ ist und durch Verdünnung numerisch wächst, während p mit der Dichte schnell abnimmt, so kann es nicht ausbleiben, dass für eine gewisse starke Verdünnung $p+i = 0$ wird und weiterhin negativ ausfällt. Da nun aber bei unendlicher Verdünnung eines Gases die Werthe von p und i jedenfalls verschwinden, so muss es offenbar eine Verdünnung geben, bei welcher die Summe $p+i$ am stärksten negativ, also ein Minimum und somit

$$\left(\frac{di}{dv}\right) = \frac{e}{v}$$

ist; die Grösse i nimmt folglich dann bereits mit dem Volumen zu, d. h. sie hat schon früher ein Minimum überschritten.

Zugleich mit der Summe $p+i$ erreicht durch Verdünnung eines Gases auch der Quotient $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ ein negatives Minimum, welches mit steigender Temperatur sich auf immer stärkeren Druck verschiebt und daher mit dem bei gewöhnlicher Temperatur auf sehr starke Compression fallenden Maximum derselben Grösse endlich, aber bei einer schon excessiv hohen Temperatur zusammentrifft. Einen ähnlichen Verlauf wie das genannte Minimum muss, wie sich aus dem Gesagten entnehmen lässt, auch der Nullwerth von $p+i$ befolgen, bis derselbe auf jene schon früher erwähnte höchste Temperatur trifft, auf welche er fallen kann.

Es ergibt sich also der Schluss, dass die von gewöhnlicher Dichte an mit dem Drucke abnehmenden Ausdehnungscoefficienten eines Gases für einen bei gewöhnlicher Temperatur schon sehr niedrigen Druck Null werden und für jede weitere Verdünnung negativ sind. Der Druck, wobei der Wechsel des Vorzeichens eintritt, wird durch Erkalten niedriger und durch Erwärmen höher.

Die bisher nicht genügend erklärten Resultate der Radiometerversuche und Beobachtungen an Kometen scheinen in der

That schon gegenwärtig als Belege dafür angeführt werden zu dürfen, dass Gase auch ohne hohe Temperatur, sobald sie nur hinreichend verdünnt sind, nicht mehr die gewöhnliche, sondern die entgegengesetzte Wärmeausdehnung zeigen, dass sie nämlich dann beim Erwärmen mehr oder weniger stark sich zusammenziehen und umgekehrt beim Erkalten sich ausdehnen.

10. In der vorliegenden Abhandlung konnte die nähere Bedeutung von i bisher ausser Betracht bleiben. In zwei bezüglichen früheren Aufsätzen¹ findet sich jedoch diese Grösse bereits in zwei wesentlich verschiedene Theile zerlegt.

Bedeutet nämlich r die ausdehnende Kraft, welche die Wärme im Volumen v eines Körpers ausübt, und q eine aus inneren Kräften resultirende, das Volumen zusammenziehende Kraft, so ist für das Gleichgewicht der auf das Volumen influirenden Kräfte

$$r = p + q.$$

Enthält das Volumen v des gedachten Körpers die Wärmemenge w und geht dieselbe durch Ausdehnung um dv bei constanter Temperatur in $w + dw$ über, so hat man als Ausdruck der dabei verschluckten Wärmemenge dl die Gleichung:

$$dl = \frac{r dv}{A} + dw,$$

wo A das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit vorstellt. Da andererseits

$$dl = \frac{(p + i) dv}{A}$$

ist, so ergibt sich zu näherer Bestimmung der Grösse i der Ausdruck:

$$i = q + A \frac{dw}{dv}.$$

Für Wasser ist i schon im Dichtemaximum und noch mehr unterhalb desselben negativ; da in diesem Falle r ohne Zweifel eine stark ausdehnende und q eine stark zusammenziehende Kraft ist, muss $\left(\frac{dw}{dv}\right)$ negativ sein, und es ist daher zu erwarten,

Diese Berichte, Bd. XCVII, S. 1118 und Bd. XCVIII, S. 174.

dass die spezifische Wärme des Wassers durch Compression merklich zunimmt.

Auch für Wasserstoff von gewöhnlicher Dichte ist i experimentell negativ. Da nun nach Versuchen von Joly¹ die spezifische Wärme bei constantem Volumen durch Compression zwar für Luft und Kohlensäure wächst, für Wasserstoff dagegen abnimmt, so ist bei letzterem Gase $\left(\frac{dw}{dv}\right)$ positiv anzunehmen und man sieht, dass dann q negativ sein muss. Diese in dichteren Gasen positive Grösse kann also durch Verdünnung negativ werden, d. h. sie kann aus einer das Volumen zusammenziehenden in eine dasselbe ausdehnende Kraft übergehen.

Das Verhalten des Wasserstoffes scheint zu beweisen, dass bei hinreichend verdünnten Gasen $\frac{dw}{dv}$ positiv ist. Denkt man sich nun ein Gas, für welches dieser Fall, wie bei Wasserstoff, bereits stattfindet, noch weiter und zwar so stark verdünnt, dass nach obiger Darlegung $p+i=0$ wird, dann ist zugleich

$$r + A \frac{dw}{dv} = 0$$

und folglich r negativ. Demnach scheint es, dass bei Verdünnung eines Gases nicht nur die Kraft q , sondern auch, aber erst bei einer viel stärkeren Verdünnung, die Kraft r das Vorzeichen wechselt, dass also die Wärme dann aus einer das Volumen ausdehnenden in eine es zusammenziehende Kraft übergeht.

In der zweiten der vorhin citirten Abhandlungen bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die für eine gewöhnliche Flüssigkeit stark positiven Kräfte r und q durch Compression endlich beide, und zwar q früher als r , negativ werden. Dies würde mit dem hier gewonnenen Resultate, wonach die für gewöhnlich positive Grösse i in jedem Körper bei hinreichender Compression negativ werden muss, sich gut vereinigen.

Wenn die Kräfte r und q in einem Körper bei Veränderung seiner Dichte den angedeuteten Verlauf nehmen, so muss jede derselben in einem permanenten Gase, welches man von einer

¹ Wied. Beiblätter, Bd. XV, S. 344.

gewöhnlichen Dichte an immer stärker zusammengedrückt, bei einer bestimmten Dichte ein Maximum werden. Man sieht aber leicht, dass die Permanenz des Gaszustandes nur möglich ist, oder mit anderen Worten, dass der Druck nur dann continuirlich mit der Dichte zunehmen kann, wenn das Maximum von q früher eintritt als dasjenige von r . Findet bei einem Gase das Gegentheil statt, so müsste von einem gewissen Punkte an wegen Annäherung an das Maximum von r der Druck mit dem Volumen abnehmen, was mit der Stabilität nicht verträglich ist; es tritt daher jedenfalls schon vor Erreichung des Maximums von r ein instabiler Zustand ein und ein neues stabiles Gleichgewicht kann sich erst wieder herstellen, sobald auch die Kraft q ihr Maximum überschritten hat und mit dem Volumen, wie die Kraft r , aber schneller als diese abnimmt. Fallen die Maxima von r und q bei einer gleichen Dichte zusammen, so hat die Differenz $r - q = p$ bei dieser Dichte einen Halt- und Wendepunkt; der bezügliche Zustand ist also der kritische.

In einem permanenten Gase, wo nämlich das Maximum von q auf die kleinere Dichte fällt, rücken demnach durch Erkalten die Maxima von r und q einander immer näher, bis sie bei der kritischen Temperatur gerade auf die gleiche Dichte zusammentreffen; bei weiterem Erkalten gehen sie wieder auseinander, aber dann fällt das Maximum von q auf die grössere Dichte: das permanente Gas ist ein gewöhnlicher Dampf geworden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Puschl C.

Artikel/Article: [Über die inneren Kräfte von Flüssigkeiten und Gasen. 994-1012](#)