Über die Wärmeausdehnung der Gase

von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1889.)

Erster Theil.

§. 1. Da eine Flüssigkeit und das entsprechende Gas bei hinreichend hohen Drucken continuirlich in einander übergehen und eine Grenze zwischen beiden dann sich gar nicht mehr angeben lässt, so dürfte es als gerechtfertigt erscheinen, wenn ich hier mit einer Betrachtung des flüssigen Zustandes beginne, obwohl ich das Betreffende in der Hauptsache bereits an anderer Stelle[1] erörtert habe. Es wird auf diese Weise das Verhalten der Gase in eine interessante Parallele gestellt und es ist zugleich eine Gelegenheit geboten, die bezüglich der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten von mir schon früher aufgestellten Sätze in wichtigen Punkten zu vervollständigen.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam zu machen versucht, dass jene empirischen Ausdehnungsformeln der Flüssigkeiten, welche eine genügende Zahl von Constanten enthalten, für den Ausdehnungsquotienten $\frac{dv}{dt}$, wo v das Volumen und t die Temperatur bedeutet, einen Wendepunkt ergeben, wo die Geschwindigkeit der Zunahme desselben mit der Temperatur am kleinsten ist. Gleiches gilt auch von dem durch die Formel

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

definirten Ausdehnungscoëfficienten; die Geschwindigkeit $\frac{da}{dt}$ seiner Zunahme hat bei einer gewissen Temperatur ein Minimum,

[1] Diese Berichte, Bd. XCVI, S. 1131.

wo $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$ ist. Von hier an wird dieser für tiefere Temperaturen negative Quotient für höhere Temperaturen positiv. Diesen Verlauf darf man bei genauerer Feststellung ihrer Wärmeausdehnung bei allen Flüssigkeiten erwarten.

Denkt man sich eine Flüssigkeit unter einem den kritischen nur ein wenig übersteigenden Drucke stehend, so erreicht a bei einer Temperatur, welche ein wenig höher ist als die kritische, ein insofern schon der Gasform angehörendes sehr starkes Maximum. Bevor dieses eintritt, also bei einer tieferen Temperatur, erreicht auch die Geschwindigkeit $\frac{da}{dt}$ der Zunahme von a ein Maximum, einem oberen Wendepunkte entsprechend, wo wieder, wie in dem bezüglichen unteren Wendepunkte, $\frac{d^2a}{dt^2} = 0$ ist. Zwischen diesen zwei Punkten ist der zweite Differentialquotient von a positiv, und folglich muss derselbe in dem Intervalle ein Maximum haben, wo $\frac{d^3a}{dt^3} = 0$ ist. Die im gedachten Falle sehr starken Maxima von $\frac{da}{dt}$ und $\frac{d^2a}{dt^2}$ nehmen, wie dasjenige von a, durch Compression ab.

Es befinde sich nun bei einer Flüssigkeit $\frac{d^2a}{dt^2}$ in seinem Maximum. Drückt man dann dieselbe immer stärker zusammen, indem man die Temperatur so wechseln lässt, dass diese Bedingung immer erfüllt bleibt, so nimmt der maximale Werth des zweiten Differentialquotienten von a fortwährend ab und man kann durch Compression bewirken, dass bei einem den kritischen jedenfalls schon sehr weit übersteigenden Drucke

$$\frac{d^2a}{dt^2} = \frac{d^3a}{dt^3} = 0$$

wird; dann befindet sich der erste Differentialquotient $\frac{da}{dt}$ in einem Halt- und Wendepunkte, wo dessen Maximum mit dem Minimum oder der obere Wendepunkt von a mit dem unteren zusammentrifft.

Im kritischen Punkte ist $\frac{da}{dt}$ einerseits, als zur Grenze des flüssigen Zustandes gehörig, ein positiv unendlich grosses Maximum und andererseits, als zur Grenze des gasförmigen Zustandes gehörig, ein negativ unendlich grosses Minimum; durch stärkeren Druck gehen Maximum und Minimum, zugleich endliche Werthe annehmend, auseinander, jenes auf tiefere und dieses auf höhere Temperaturen fortschreitend. Da bei diesem Verlaufe die Temperatur des Maximums stets niedriger als die kritische ist, so gehört dasselbe als oberer Wendepunkt von a jedenfalls dem flüssigen Zustande an, während das dem gleichen Drucke entsprechende Maximum von a, insoferne dessen Temperatur höher als die kritische ist, zur Gasform gerechnet werden kann.

Für Drucke ober dem kritischen bis zu einer gewissen Grenze muss a nach dem Gesagten in jeder Flüssigkeit zwei Wendepunkte haben; in demjenigen, welcher der tieferen Temperatur entspricht, ist $\frac{da}{dt}$ ein Minimum, in dem anderen ein Maximum. Stellt man den Gang dieses Quotienten durch eine Curve dar, indem man die Temperaturen als Abscissen und die Werthe desselben als Ordinaten annimmt, so hat die erhaltene Curve eine kleinste und bei einer höheren Temperatur eine grösste Ordinate. Letztere ist bei einem den kritischen wenig übersteigenden Drucke sehr hoch und die Curve fällt jenseits derselben sehr steil ab; in dem Punkte, wo sie hierbei die Abscissenaxe trifft und also $\frac{da}{dt}$ verschwindet, während $\frac{d^2 a}{dt^2}$ negativ ist, hat a ein Maximum. Dasselbe fällt, wenn der Druck dem kritischen gleich ist, als unendlich gross auf die kritische Temperatur und ist folglich bei dem obwaltenden Drucke sehr gross. Ich habe schon früher[1] gezeigt, dass dieses Maximum bei wachsendem Drucke nicht fortwährend, sondern nur bis zu einem gewissen Punkte zu höheren Temperaturen aufsteigt, dann aber umkehrt und zu tieferen Temperaturen herabgeht. Die Versuche Amagat's haben diess am Äthylen bereits bestätigt.

[1] Diese Berichte, Bd. XCVI, S. 1208.

Die kleinste Ordinate betreffend, so ist dieselbe im Allgemeinen entweder positiv oder negativ, d. h. der unterste Punkt der Curve liegt entweder ober oder unter der Abscissenaxe. Im ersten Falle schneidet die Curve diese Axe nur in dem schon bezeichneten Punkte und a hat keinen anderen Haltpunkt als das erwähnte experimentell constatirte Maximum. Dies ist in der That fast allgemein der Fall.

Durch stärkeren Druck werden sämmtliche Punkte der gedachten Curve erniedrigt. Der unterste Punkt derselben, welcher dem durch die Erfahrung mehrfach nachgewiesenen Minimum von $\frac{da}{dt}$ entspricht und wo a seinen bezüglichen Wendepunkt hat, wird hiermit der Abscissenaxe genähert, trifft sie endlich und geht dann unter dieselbe hinab, welche daher jetzt in zwei Punkten von der Curve geschnitten wird; in demjenigen, welcher der tieferen Temperatur entspricht, ist a ein Maximum, in dem anderen ein Minimum. Beide entfernen sich, indem der unterste Punkt der Curve weiter unter die Abscissenaxe hinabgeht, mehr und mehr von einander, das Maximum auf tiefere und das Minimum auf höhere Temperaturen fortrückend. Während so das letztere auf immer höhere Temperaturen hinaufgedrängt wird, muss es endlich dem bei hinreichend starken Drucken gleichzeitig auf tiefere Temperaturen herabgehenden oberen Maximum begegnen und mit demselben zusammenfallen; der anfänglich höchste Punkt der Curve ist dann bis zur Abscissenaxe herabgedrückt.

Ist für eine Flüssigkeit, wie im gewöhnlichen Falle, bei Versuchen über Wärmeausdehnung der Druck niedriger als im kritischen Punkte, so fällt der obere Wendepunkt von a auf instabile Zustände und dieselbe kann dann also nur jenen Wendepunkt zeigen, wo $\frac{da}{dt}$ ein Minimum ist. Indem dieses Minimum durch Compression an Grösse abnimmt, endlich Null und dann negativ wird, tritt der entsprechende Wendepunkt immer stärker hervor, nach und nach in einen Halt- und Wendepunkt übergehend, von welchem aus bei weiterer Compression ein Maximum und ein Minimum zum Vorschein kommen. Es scheint nach der vorläufigen Mittheilung Amagat's über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten, dass der Halt- und Wendepunkt von a bei Äther durch die stärksten von ihm angewendeten Drucke nicht nur erreicht, sondern auch überschritten wurde. Ich habe übrigens schon bei anderer Gelegenheit hervorgehoben, dass bei einigen von J. Pierre untersuchten Flüssigkeiten ein Maximum von a mit einem bei höherer Temperatur folgenden Minimum schon für gewöhnlichen Druck aus den bezüglichen Ausdehnungsformeln hervorgeht.

Die Zahl der Wendepunkte von a, welche eine Flüssigkeit bei Veränderung ihrer Temperatur durchmachen kann, und in Folge dessen auch die Zahl der dabei möglicher Weise eintretenden Haltpunkte dieser Grösse, ist mit den bisher kennen gelernten noch nicht abgeschlossen. Zu diesem merkwürdigen Resultate führt die eigenthümliche Wärmeausdehnung des Wassers.

Lässt man bei dieser Flüssigkeit von ihrem Dichtenmaximum aus, wo $\frac{da}{dt}$ positiv ist und mit sinkender Temperatur zunimmt, den Druck und die Temperatur so mit einander wechseln, dass immer $a = 0$ bleibt, so muss, während die Temperatur abnimmt, der Druck wachsen, und man kommt auf solche Weise, wie ich in einem vorausgehenden Aufsatze[1] dargelegt habe, schliesslich zu einem Drucke, welcher der grösste ist, wobei $a = 0$ sein kann. Dieser Werth von a ist dann ein Minimum und folglich ist bei diesem Zustande

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

Man sieht, dass dieser Quotient während des gedachten Überganges ein Maximum und somit a einen Wendepunkt überschritten hat. Jenes Maximum tritt beim Erkalten der Flüssigkeit unter constantem Drucke früher, d. h. bei einer höheren Temperatur ein, als wenn gleichzeitig der Druck zunimmt.

Demnach hat $\frac{da}{dt}$ in seinem Verlaufe vom kritischen Punkte bis zu den niedrigsten Temperaturen drei Haltpunkte, nämlich

[1] Diese Berichte, Bd. XCVIII, S. 174.

zwei Maxima und dazwischen ein Minimum. Durch Druck werden alle Punkte der den Gang jenes Quotienten darstellenden Curve erniedrigt; was von dieser Curve oberhalb der Abscissenaxe verläuft, wird dadurch zu einem immer grösser werdenden Theile unter dieselbe hinabgedrückt und bei hinreichend starker Compression wird endlich die ganze Curve unterhalb der Abscissenaxe verlaufen.

Nach früheren Ausführungen nimmt in einem Dichtenmaximum der Ausdehnungscoëfficient durch Compression zu und demgemäss die Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung ab; da im Minimum von $\frac{da}{dt}$ immer das Gegentheil stattfindet, so muss zwischen beiden (das Wasser entspricht dieser Bedingung) ein Minimum der Zusammendrückbarkeit liegen. Bei einer Flüssigkeit ohne Dichtenmaximum tritt dasselbe zwischen den zwei unteren Wendepunkten von a ein.

Sind für eine Flüssigkeit (was im Allgemeinen nicht der Fall ist) beide Maxima von $\frac{da}{dt}$ positiv und das Minimum negativ, so schneidet die vorhin gedachte Curve die Abscissenaxe viermal; es ergeben sich dadurch zwei Maxima und zwei Minima von a, wovon das den obersten Platz einnehmende Maximum, weil dessen Temperatur höher als die kritische ist, als schon zur Gasform gehörig betrachtet werden kann. Ist, wie gewöhnlich, das Minimum von $\frac{da}{dt}$ positiv, so treten die zwei mittleren Haltpunkte von a erst durch hinreichenden Druck hervor, während bei der Temperatur des unteren Minimums die meisten Flüssigkeiten schon erstarrt sein dürften. Eine dieses Minimum darbietende Flüssigkeit scheint die Substanz C_4Cl_4 (einfach Chlorkohlenstoff, Siedepunkt 124°) zu sein. Bei derselben hat der Ausdehnungsquotient $\frac{dv}{dt}$ nach der Formel von J. Pierre ein Minimum bei —7° und ein Maximum bei 112°, auf welches bei einer höheren Temperatur ein Minimum folgen muss; jenes ist daher ein unteres Minimum von $\frac{dv}{dt}$ und es muss zwischen demselben und dem genannten Maximum ein Minimum der Zusammendrückbarkeit liegen. Ein Dichtenmaximum ist bei dieser Flüssigkeit durch den positiven Werth des unteren Minimums von $\frac{dv}{dt}$ ausgeschlossen.

Wenn eine Flüssigkeit (was vorkommen kann) beide Maxima und beide Minima von a unter einem entsprechenden Drucke wirklich darbietet, so werden bei zunehmender Compression zuerst die zwei oberen und hierauf die zwei unteren Haltpunkte dieser Grösse durch Coincidenz zum Verschwinden gebracht; unter einem hinreichenden Drucke hat dieselbe folglich kein Maximum und kein Minimum mehr, sondern nimmt mit steigender Temperatur, wahrscheinlich vom absoluten Nullpunkte an, bis zu den höchsten erreichbaren Wärmegraden ohne Unterbrechung ab. Die Versuche Amagat's lassen eine Tendenz zu einem solchen Verlaufe schon deutlich erkennen.

§. 2. Das durch den kritischen Punkt bedingte, bei Zunahme des Druckes zunächst auf höhere Temperaturen fortrückende Maximum von a wurde im Vorigen, weil es zweckmässig schien, zum flüssigen Zustande gerechnet, obwohl man dasselbe, wie wiederholt hervorgehoben wurde, wegen seiner Lage ober der kritischen Temperatur auch für den Gaszustand in Anspruch nehmen kann.

Wird die bisher betrachtete, weiterhin als Gas zu bezeichnende Substanz unter einem den kritischen nur ein wenig übersteigenden Drucke immer stärker erwärmt, so nimmt a von jenem Maximum an ab und erreicht sehr bald einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit seiner Abnahme am grössten, nämlich $\frac{da}{dt}$ ein sehr stark negatives Minimum, $\frac{d^2 a}{dt^2} = 0$ und $\frac{d^3 a}{dt^3}$ positiv ist. Von da an nimmt der zweite Differentialquotient von a zu, während er bei einem weit über die kritische Temperatur erwärmten, sich auf die gewöhnliche Weise verhaltenden Gase mit steigender Temperatur abnimmt; derselbe muss folglich, und zwar in unserem Falle bei einer Temperatur nahe ober derjenigen des Minimums von $\frac{da}{dt}$ ein Maximum werden. Durch Compression nimmt jenes zu und dieses ab.

Es sei für ein Gas $\frac{d^2 a}{dt^2}$ in seinem Maximum und daher $\frac{d^3 a}{dt^3} = 0$. Man kann dann dasselbe, diese Bedingung aufrechterhaltend, zusammendrücken, bis der dabei abnehmende maximale Werth des zweiten Differentialquotienten von a verschwindet, nämlich

$$\frac{d^2 a}{dt^2} = \frac{d^3 a}{dt^3} = 0$$

wird und also $\frac{da}{dt}$ sich in einem Halt- und Wendepunkte befindet. Das Maximum und das Minimum, welche hier zusammenfallen, gehen bei Abnahme des Druckes auseinander, jenes auf höhere und dieses auf tiefere Temperaturen fortrückend.

Bei Drucken ober dem kritischen bis zu einer gewissen Grenze muss demnach a in jedem Gase zwei Wendepunkte haben; im unteren ist $\frac{da}{dt}$ ein Minimum, im oberen ein Maximum. Denkt man sich die den Verlauf dieses Quotienten für den flüssigen Zustand darstellende Curve auch über die Gasform erstreckt, so hat der zu dieser gehörige Theil zunächst ober dem zwar höher als die kritische Temperatur liegenden, aber noch zur Flüssigkeit gerechneten Maximum von a einen sehr tief unter der Abscissenaxe liegenden, dem unteren Wendepunkte von a entsprechenden tiefsten und weiterhin bei einer höheren Temperatur einen dem oberen Wendepunkte dieser Grösse entsprechenden höchsten Punkt, welcher letztere unter, in oder ober der Abscissenaxe liegen kann. Im ersten Falle schneidet die Curve die Abscissenaxe in keinem Punkte und hat folglich a kein Maximum und kein Minimum. Durch schwächeren Druck werden alle Punkte der Curve erhöht; ihr oberster Punkt, der Abscissenaxe sich nähernd, trifft sie endlich, was einen Halt- und Wendepunkt von a ergibt. Bei weiterer Druckabnahme geht der oberste Punkt der Curve über die Abscissenaxe hinauf, welche dann in zwei Punkten von derselben geschnitten wird; im unteren ist a ein Minimum, im oberen ein Maximum, welche bei fortgesetzter Verdünnung des Gases auseinandergehen, indem jenes auf höhere und dieses auf tiefere Temperaturen fortrückt. Der tiefste Punkt des zur Gasform gehörigen Curventheiles bleibt immer unterhalb der Abscissenaxe; das im kritischen Zustande unendlich grosse Maximum von a kann nämlich bei beliebig stärkerer Compression entweder, auf einen endlichen Werth reducirt, noch vorhanden oder durch Coincidenz mit dem bezüglichen Minimum schon verschwunden sein — jedesmal ist das Minimum von $\frac{da}{dt}$ für den Gaszustand negativ.

Wird ein Gas von seinem kritischen Zustande an unter constantem Drucke immer stärker erwärmt, so nimmt a zuerst sehr schnell, aber mit rasch sich vermindernder Geschwindigkeit ab. In dem Falle nun, dass der zu seinem Halt- und Wendepunkte gehörige Druck kleiner ist als der kritische, erreicht a nach dem Gesagten bei seiner Abnahme nirgends einen Haltpunkt, sondern nur einen mehr oder weniger stark ausgesprochenen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit seiner Abnahme am kleinsten ist; sind die genannten zwei Drucke einander gleich, so erreicht selbes bei der entsprechenden Temperatur seinen Halt- und Wendepunkt. Ist endlich der zu diesem Punkte gehörige Druck grösser als der obwaltende kritische, so muss a, vom kritischen Zustande aus durch Erwärmung abnehmend, bei einer gewissen Temperatur ein Minimum und bei einer höheren Temperatur ein Maximum werden. Welcher Fall auch stattfinden mag — immer nimmt a zuletzt mit zunehmender Geschwindigkeit ab, und es lässt sich daher nichts Anderes erwarten, als dass diese Grösse bei weit genug fortgesetzter Erwärmung ihr Vorzeichen wechselt und negativ wird. Bei der Temperatur, wo dieser Wechsel eintritt und $a = 0$ ist, hat die Dichte des Gases ein Minimum. Dasselbe zieht sich von da an mit steigender Temperatur immer stärker zusammen. Übrigens sieht man, dass in Betreff des Verlaufes von a sich ähnliche Schlüsse wie die vorstehenden auch dann ergeben, wenn man sich das bezügliche Gas, anstatt unter seinem kritischen, unter dem gewöhnlichen Drucke von einer niedrigen Temperatur an immer weiter erwärmt denkt. Selbstverständlich kommen dabei Temperaturen von ausserordentlicher Höhe in Betracht.

§. 3. Zu den vorstehenden Ergebnissen kann man auf Grund feststehender Thatsachen auch noch auf einem anderen Wege gelangen, welcher zugleich zu einer näheren Präcisirung derselben, nämlich zur Bestimmung einer oberen Grenze des Druckes und einer unteren Grenze der Temperatur beim Halt- und Wendepunkte von a führt.

Die Versuche Amagat's über das Verhalten comprimirter Gase haben gelehrt, dass deren Ausdehnungscoëfficient a schon durch mässig starke Compression ein Maximum und somit

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

wird. Der zu diesem Maximum gehörige Druck nimmt bei den ihrer kritischen Temperatur nahen Gasen durch Erwärmung zuerst schnell, aber nach und nach langsamer ab, und dementsprechend ist bei den von ihrer kritischen Temperatur weit entfernten Gasen jene Zunahme nur eine langsame.

Diesem empirischen Resultate sich anschliessend, hat sich in einer schon erwähnten Abhandlung[1] ergeben, dass der zum Maximum von a gehörige Druck vom kritischen Zustande aus bei steigender Temperatur zuerst sehr schnell, aber mit rasch abnehmender Geschwindigkeit wächst, hierbei endlich einen grössten Werth erreicht und dann abnimmt. Für diesen grössten Werth ist

$$\frac{da}{dp} = \frac{d^2a}{dpdt} = 0,$$

während $\frac{d^3a}{dpdt^2}$ negativ ist; vermöge der zwischen dem Ausdehnungscoëfficienten a und der Zusammendrückbarkeit c obwaltenden Beziehung hat man zugleich

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d^2c}{dt^2} = 0,$$

wobei $\frac{d^3c}{dt^3}$ positiv ist. Die Zusammendrückbarkeit c befindet sich also hier in einem Halt- und Wendepunkte, von wo bei Abnahme des Druckes ein Maximum und ein Minimum auseinandergehen; ersteres fällt, sobald der Druck dem kritischen

[1] Diese Berichte, Bd. XCVI, S. 1028.

gleich wird, als unendlich gross auf die kritische Temperatur, während letzteres zu immer höheren Temperaturen aufsteigt. Die Beziehungen dieses merkwürdigen Punktes wollen wir jetzt näher ins Auge fassen.

Bedeutet T die absolute Temperatur, so nimmt $\frac{v}{T}$ vom kritischen Punkte an durch Erwärmung bei constantem Drucke zu, d. h. die Wärmeausdehnung ist grösser als sie nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze sein müsste, oder es ist $a > \frac{1}{T}$. Durch hinreichende Erwärmung wird $\frac{v}{T}$ ein Maximum;[1] die Wärmeausdehnung ist dann der theoretischen, dem Gay-Lussac-schen Gesetze entsprechenden, gleich und somit $a = \frac{1}{T}$. Bei weiterer Erwärmung nimmt $\frac{v}{T}$ wieder ab, die Wärmeausdehnung ist dann kleiner als nach dem genannten Gesetze oder $a < \frac{1}{T}$. Verstärkt man den Druck, so geht das Maximum von $\frac{v}{T}$ auf höhere Temperaturen über, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; dasselbe erreicht nämlich eine höchste Temperatur, von wo es durch weiteren Druck wieder auf tiefere Temperaturen herabgeht. Bei jener höchsten Temperatur ist $\frac{da}{dp} = 0$ und $\frac{d^2a}{dpdt} > 0$; es ist dann also a durch Druck ein Maximum, und sowohl dieser Druck, als auch die entsprechende Temperatur sind niedriger als im Halt- und Wendepunkte von c. Für letzteren nimmt folglich $\frac{v}{T}$ durch Erwärmung bereits ab und es ist somit für denselben $a < \frac{1}{T}$.

Da die Grösse a unter der Bedingung, dass sie immer in ihrem durch Druck erzeugten Maximum und also $\frac{da}{dp} = 0$ bleibe, vom kritischen Punkte aus mit steigender Temperatur fortwährend abnimmt, so ist im Halt- und Wendepunkte von c,

[1] Diese Berichte, Bd. XCVI, S. 61.

wie im gewöhnlichen Zustande der Gase, der Werth von $\frac{da}{dt}$ negativ.

Bei der schon wiederholt erwähnten höchsten Temperatur, welche das vom kritischen Punkte aus durch Compression auf höhere Temperaturen fortrückende, der Bedingung $\frac{da}{dt} = 0$ entsprechende Maximum von a schliesslich erreicht, und von wo es wieder zu tieferen Temperaturen zurückkehrt, ist nach meiner bezüglichen Darlegung $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$ und $\frac{da}{dp} < 0$; man findet hieraus leicht, dass in diesem Punkte die Temperatur niedriger und der Druck höher ist als im Halt- und Wendepunkte von c. Aus letzterem Grunde hat dann c kein Maximum und Minimum mehr. Für Temperaturen unterhalb jener höchsten gibt es jedesmal zwei Drucke, bei welchen a ein Maximum und $\frac{da}{dt} = 0$ ist; zwischen beiden Drucken erreicht $\frac{da}{dt}$ ein positives Maximum, für welches

$$\frac{d^2a}{dpdt} = -\frac{d^2c}{dt^2} = 0$$

ist. Mit steigender Temperatur verkleinert sich jenes Druckintervall, die zwei Nullwerthe von $\frac{da}{dt}$ nähern sich einander und bei der höchsten Temperatur, auf welche das Maximum von a fallen kann, kommen sie zusammen; jenes Maximum von $\frac{da}{dt}$ ist dann der Nulle gleich und wird weiterhin negativ. Indem dasselbe von der Nähe des kritischen Punktes an durch Compression höher rückt, muss hierbei $\frac{d^3c}{dt^3}$ negativ sein, wogegen diese Grösse im Halt- und Wendepunkte von c positiv ist; es muss daher zwischen letzterem Punkte und dem kritischen einen Zustand geben, wobei

$$\frac{d^3c}{dt^3} = \frac{d^2c}{dt^2} = 0$$

und somit $\frac{dc}{dt}$ ein Maximum und ein Minimum zugleich ist. Hier fallen nämlich die zwei Wendepunkte der Zusammendrückbarkeit c, wovon der eine der grössten und der andere der kleinsten Geschwindigkeit ihrer Zunahme mit der Temperatur entspricht, zusammen. Der dann stattfindende Druck ist der höchste, wobei $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$ werden kann, und demgemäss bleibt dieser Quotient für stärkere Drucke bei allen Temperaturen positiv, während sein Nullwerth vom besagten Punkte an sowohl bei fallender, wie bei steigender Temperatur auf niedrigere Drucke fortgeht.

Da der Sinn der Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetze beim Halt- und Wendepunkte von c demjenigen entgegengesetzt ist, den man beim kritischen Punkte findet, so muss man, von einem dieser zwei Punkte zum anderen übergehend, einen Zustand treffen, wo das genannte Gesetz wirklich gilt, also $a = \frac{1}{T}$, $\frac{da}{dt}$ negativ und $\frac{d^2a}{dt^2}$ positiv ist. Geschieht der Übergang in der Weise, dass immer $\frac{d^2c}{dt^2} = 0$ bleibt, so trifft man auf den Punkt, dessen Temperatur die höchste ist, wobei a durch Erwärmung ein Maximum oder $\frac{da}{dt} = 0$ werden kann; da nun $\frac{d^2a}{dt^2}$ in diesem Punkte negativ, in demjenigen der Giltigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes aber positiv ist, so muss zwischen beiden ein Punkt liegen, wo dieser Quotient der Nulle gleich und $\frac{da}{dt}$ ein negatives Minimum ist. Von da an wird also $\frac{d^2a}{dt^2}$ mit steigender Temperatur positiv, erreicht weiterhin den für das Gay-Lussac'sche Gesetz erforderlichen Werth und wird im Halt- und Wendepunkte von c als verhältnissmässig stark positiv noch einer angenäherten Erfüllung dieses Gesetzes entsprechen. Die Resultate der Amagat'schen Versuche berechtigen in der That zu dem Schlusse, dass dieser Punkt für jene Gase, deren kritische Temperatur sehr tief liegt, bei nicht allzu hohen Temperaturen und Drucken erreichbar ist, unter Bedingungen also, wo das Gay-Lussac'sche Gesetz jedenfalls noch mit starker

Annäherung gilt; bei Wasserstoff scheint derselbe sogar innerhalb der Grenzen der genannten Versuche zu fallen.

Indem nach dem Gesagten der Ausdehnungscoëfficient a in der Nähe des Halt- und Wendepunktes von c, wie im gewöhnlichen Zustande der Gase, bei Erhöhung der Temperatur mit rasch abnehmender Geschwindigkeit abnimmt, ist derselbe hierbei von einem Wendepunkte, für welchen $\frac{d^2a}{dt^2}=0$ wäre, offenbar sehr weit entfernt; da ein solcher aber bei fortgesetzter Erwärmung jedenfalls endlich erreicht wird, so ist klar, dass er auf eine Temperatur fällt, welche diejenige des Halt- und Wendepunktes von c noch sehr weit übersteigt.

Man denke sich nun ein Gas durch Compression und Erwärmung auf den Halt- und Wendepunkt von c gebracht. Erhöht man von diesem Zustande aus, den Druck constant lassend, die Temperatur, so werden der erste und der zweite Differentialquotient von c positiv, während $\frac{da}{dp}$ und $\frac{d^2a}{dpdt}$ negativ werden und der Nullwerth des letzteren Quotienten sich auf kleinere Drucke verschiebt. Bei der erhöhten Temperatur nimmt folglich der Werth von $\frac{da}{dt}$ durch eine Abnahme des Druckes zu, d. h. er nähert sich, weil er negativ ist, der Nulle. Je höher die Temperatur, desto stärker negativ wird $\frac{d^2a}{dpdt}$, desto schneller nimmt also $\frac{da}{dt}$ durch eine Abnahme des Druckes zu. Man kann daher die Temperatur so weit steigern, dass $\frac{da}{dt}$ durch Druckverminderung Null wird, bevor der dadurch ebenfalls zunehmende negative Werth von $\frac{d^2a}{dpdt}$ wieder Null geworden ist. Hat man auf solche Weise $\frac{da}{dt}=0$ gemacht, so sind dabei drei Fälle möglich: entweder ist dann $\frac{d^2a}{dt^2}$ positiv oder negativ oder Null; im ersten Falle ist a ein Minimum, im zweiten ein Maximum und im dritten ein Minimum und ein Maximum zugleich, welche bei Abnahme des Druckes, jenes auf tiefere und dieses auf höhere Temperaturen fortschreitend, sich von einander entfernen. Im Halt- und Wendepunkte von a ist also, wie man sieht, die Temperatur nothwendig höher und der Druck niedriger als in demjenigen von c, mit anderen Worten: der Druck des letzteren ist eine obere und seine Temperatur eine untere Grenze für den Druck und die Temperatur des ersteren.

Der Bedingung gemäss, welcher demnach der Druck des Halt- und Wendepunktes von a entsprechen muss, ist derselbe nicht nothwendig ein niedriger, er kann nämlich den kritischen Druck und um so mehr den atmosphärischen übersteigen. Angenommen, er sei für irgend ein Gas dem letzteren gleich und es habe also a bei dem gewöhnlichen Drucke ein Minimum und ein Maximum, so muss, weil diese Grösse unter den gewöhnlichen Bedingungen dem dann annähernd giltigen Gay-Lussac'schen Gesetze gemäss durch Erwärmung schnell abnimmt, offenbar selbst das Minimum von a bei dem gewöhnlichen Drucke auf eine sehr hohe, weit ausserhalb der Grenzen aller bisherigen einschlägigen Versuche liegende Temperatur fallen.

Bei einem Halt- und Wendepunkte von a ist nach dem Vorigen jedesmal

$$\frac{d^2a}{dpdt} = -\frac{d^2c}{dt^2} < 0$$

oder negativ und aus diesem Grunde gehen von demselben bei Abnahme des Druckes das Minimum von a auf tiefere und das Maximum auf höhere Temperaturen fort. Nun nimmt aber $\frac{d^2a}{dpdt}$ durch Ausdehnung zu, nähert sich daher der Nulle und erreicht diesen Werth endlich; hieraus folgt, dass es für das Minimum von a eine niedrigste und für das Maximum eine höchste Temperatur gibt, auf welche es fallen kann. In einem schon hinreichend verdünnten Gase werden demnach bei weiterer Verdünnung das Minimum von a auf höhere und das Maximum auf tiefere Temperaturen fortschreiten, so dass beide, auf solche Weise einander entgegenkommend, schliesslich bei einem gewissen Verdünnungsgrade wieder zusammenfallen. Bei noch kleineren Drucken hat a kein Minimum und kein Maximum mehr.

§. 4. Einen ähnlichen Gang wie a muss bei einem Gase natürlich auch der Ausdehnungsquotient $\frac{dv}{dt} = av$ befolgen. Ist der Druck, unter dem ein Gas steht, niedriger als derjenige des Halt- und Wendepunktes von c, und hat folglich a bei einer gewissen Temperatur ein Minimum und bei einer höheren Temperatur ein Maximum, so nimmt $\frac{dv}{dt}$ in beiden Punkten mit der Temperatur zu und hat im ersteren sein eigenes, auf eine tiefere Temperatur fallendes Minimum schon überschritten und im letzteren sein eigenes, auf eine höhere Temperatur fallendes Maximum noch nicht erreicht; das Temperaturintervall zwischen Maximum und Minimum ist sonach bei $\frac{dv}{dt}$ stets grösser als bei a. Der Wendepunkt liegt für jenes niedriger.

Befindet sich a in seinem Halt- und Wendepunkte, so hat $\frac{dv}{dt}$ noch bei einer tieferen Temperatur ein Minimum und bei einer höheren ein Maximum; um diese zwei Punkte zur Coincidenz zu bringen, ist eine weitere Compression nöthig. Der Druck im Halt- und Wendepunkte von $\frac{dv}{dt}$ ist also stets grösser als in demjenigen von a, während die Temperatur für den ersteren niedriger ist.

Zufolge der aus der Bedingung $\frac{d^2v}{dt^2} = 0$ sich ergebenden Differentialgleichung

$$\frac{d^3v}{dt^3}\,dt + \frac{d^3v}{dpdt^2}\,dp = 0$$

muss im Halt- und Wendepunkte von $\frac{dv}{dt}$, weil von hier aus bei Abnahme des Druckes das Minimum dieses Bruches auf tiefere und das Maximum auf höhere Temperaturen fortrückt, der Ausdruck

$$\frac{d^3v}{dpdt^2} = \left(2\,a\frac{da}{dp} + \frac{d^2a}{dpdt}\right)v < 0$$

oder negativ sein. Da nun aber $\frac{da}{dp}$ und $\frac{d^2a}{dpdt}$ für hinreichend niedrige Drucke positiv werden, so gibt es für das Minimum eine niedrigste und für das Maximum eine höchste Temperatur, auf welche es fallen kann, so dass ersteres von einem gewissen Drucke an bei weiterer Verdünnung auf höhere und letzteres von einem gewissen Drucke an auf tiefere Temperaturen zurückkehrt und daher diese beiden Punkte schliesslich bei einer hinreichend starken Verdünnung wieder zusammenfallen.

Es gibt für jedes unter einem gewöhnlichen Drucke stehende Gas eine Temperatur, bei welcher $\frac{v}{T}$ ein Maximum ist und $\frac{dv}{dt}$ seinen dem Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechenden Werth hat. Der letztere Quotient muss demnach von diesem Punkte aus bei Erniedrigung der Temperatur, seinen theoretischen Werth übersteigend, zunehmen, und in der That wird derselbe bei den für gewöhnlich das Gay-Lussac'sche Gesetz befolgenden Gasen durch hinreichendes Erkalten grösser. Umgekehrt muss nach dieser Anschauung der Werth von $\frac{dv}{dt}$ bei Erhöhung der Temperatur abnehmen; auch diese Folgerung scheint der Wirklichkeit zu entsprechen, wenigstens hat der Wasserstoff, welcher sich in allen Beziehungen verhält wie die übrigen Gase bei höherer Temperatur, einen merklich kleineren Ausdehnungsquotienten als diese. Der Wasserstoff würde sonach, wie vom Mariotte'schen, auch vom Gay-Lussac'schen Gesetze den übrigen Gasen entgegengesetzt abweichen, also auch in dieser Hinsicht ein „mehr als vollkommenes" Gas sein. Um die Thatsache zu erklären, dass $\frac{dv}{dt}$ bei einem Gase für die Beobachtung innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalles als constant erscheinen kann, muss man nach dem Gesagten annehmen, dass dasselbe dann einem Maximum von $\frac{v}{T}$ nahe sei, und dass dieser Bruch in der Nähe eines Maximums sich nur sehr langsam mit der Temperatur ändere.

Drückt man ein Gas, für welches $\frac{v}{T}$ ein Maximum ist, bei Erhöhung seiner Temperatur so zusammen, dass diese Bedingung immer erfüllt bleibt, so kommt man endlich zu einem Punkte, wo das Maximum mit einem Minimum zusammentrifft; bei diesem Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{T}$ muss das Gay-Lussac'sche Gesetz für die Beobachtung zwischen den weitesten Grenzen der Temperatur ohne merkliche Abweichung erfüllt erscheinen. Die Bedingungen, unter welchen dieser Zustand eintritt, sind übrigens nicht die gewöhnlichen, indem dabei nicht nur, wie für gewöhnlich bei den permanenten Gasen, die Temperatur, sondern auch der Druck höher ist als im kritischen Punkte. Dieser Druck ist der höchste, wobei $\frac{v}{T}$ der Bedingung eines Maximums oder Minimums entsprechen kann und es bleibt daher der Werth von $\frac{dv}{dt}$ für höhere Drucke bei allen Temperaturen kleiner als der theoretische.

Im kritischen Punkte hat $\frac{dv}{dt}$ ein unendlich grosses Maximum, welches durch Compression, endliche Werthe annehmend, zuerst auf höhere Temperaturen übergeht, schliesslich aber eine höchste Temperatur erreicht, wo dessen Gang bei weiterer Compression sich umkehrt. Es verdient erwähnt zu werden, dass dieses Maximum von $\frac{dv}{dt}$ identisch ist mit dem zwischen Maximum und Minimum liegenden Wendepunkte von $\frac{v}{T}$, und dass es demgemäss bei der Coincidenz jener zwei Punkte mit ihnen zusammenfällt. Man könnte daher, um den Halt- und Wendepunkt von $\frac{v}{T}$ zu ermitteln, den Druck und die Temperatur bestimmen, wobei das Maximum von $\frac{dv}{dt}$ dem Gay-Lussac'schen Gesetze entspricht.

Es ist überflüssig zu bemerken, dass, wenn der auf ein Gas ausgeübte Druck grösser ist als derjenige des Halt- und Wendepunktes von $\frac{dv}{dt}$, dieser Quotient, bei Erhöhung der Temperatur abnehmend, keinen Haltpunkt, sondern nur einen mehr oder minder stark ausgesprochenen Wendepunkt erreicht, welcher im Falle der Gleichheit der zwei in Rede stehenden Drucke in den erwähnten Halt- und Wendepunkt übergeht. In jedem der möglichen Fälle nimmt $\frac{dv}{dt}$ bei fortgesetzter Erhöhung der Temperatur zuletzt mit wachsender Geschwindigkeit ab und wird demnach, wie man annehmen darf, sobald jene die entsprechende Höhe erreicht hat, zugleich mit a das Vorzeichen wechseln.

§. 5. Wenn man für ein Gas von seinem kritischen Zustande aus den Druck und die Temperatur so wechseln lässt, dass der Ausdehnungscoëfficient a immer in seinem durch Druck bewirkten Maximum und somit $\frac{da}{dp} = 0$ bleibt, so nimmt derselbe fortwährend ab, erreicht bei einer Temperatur unterhalb derjenigen des Halt- und Wendepunktes von c seinen theoretischen Werth, geht dann unter denselben herab und wird bei einer jedenfalls schon sehr hohen Temperatur Null werden. Für diesen Punkt, wo die Dichte bei constantem Drucke ein Minimum ist, hat man demnach

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

und $\frac{d^2a}{dp^2} < 0$; die entsprechende Temperatur ist die höchste, wobei $a = 0$ und somit die Dichte ein Minimum sein kann, denn für höhere Temperaturen bleibt a selbst bei seinem grössten durch Druck erreichbaren Werthe negativ und insofern scheint oberhalb jener Temperatur ein positiver Ausdehnungscoefficient nicht mehr vorkommen zu können. Lässt man die Temperatur vom besagten Punkte an abnehmen, so wird das Maximum von a positiv und folglich gibt es dann jedesmal zwei Drucke, bei welchen $a = 0$ wird; bei dem kleineren derselben, wo a durch Ausdehnung abnimmt, ist $\frac{da}{dp}$ positiv, und demgemäss geht der Nullwerth von a oder das Dichtenmaximum bei Abnahme des Druckes auf immer tiefere Temperaturen über.

Es wird daher möglich sein, den Ausdehnungscoëfficienten eines Gases, wie durch Erhöhung der Temperatur bei constantem Drucke, auch durch Verminderung des Druckes bei constanter Temperatur auf Null zu bringen und negativ zu machen, und während, um dies zu bewirken, bei gewöhnlichen Drucken eine ungemein hohe Temperatur erforderlich wäre, wird bei genügend schwachen Drucken schon eine gewöhnliche und bei äusserster Verdünnung sogar eine sehr niedrige Temperatur dazu ausreichen.

Dass der Ausdehnungscoëfficient eines Gases unter entsprechenden Bedingungen negativ sein könne, ist, wie ich glaube, schon seit längerer Zeit experimentell bestätigt: ich meine durch die Versuche mit Radiometern. Eine im Gefässe eines Radiometers leicht beweglich aufgehängte undurchsichtige Scheibe wird bei sehr geringer Dichte der darin vorhandenen Luft durch einen normal auf dieselbe einfallenden Lichtstrahl kräftig abgestossen. Diese Erscheinung hat man durch verschiedene Hypothesen zu erklären versucht, von denen keine völlig befriedigt. Die Erklärung, welche ich mit wenigen Worten hier aufstelle, beruht auf meiner obigen Folgerung.

Der Ausdehnungscoëfficient der Luft (und jedes anderen Gases) ist bei sehr starker Verdünnung negativ. Es sei eine solche Verdünnung in einem Radiometergefässe hergestellt; wenn dann ein einfallender Lichtstrahl die vordere Seite der darin aufgehängten Scheibe und letztere ihrerseits die angrenzende Luftschicht erwärmt, so zieht sich diese zusammen, in den frei gewordenen Raum stürzen die benachbarten Schichten herbei und bilden so einen Luftstrom, welcher die Scheibe im Sinne einer Abstossung von der Lichtquelle forttreibt. Lässt man die im Radiometer enthaltene Luft durch Zuführung neuer Luftmengen sich mehr und mehr verdichten, so nähert sich ihr Ausdehnungscoëfficient der Nulle, erreicht diesen Werth und wird positiv; parallel damit wird die Abstossung der Scheibe schwächer, hört endlich auf und geht in eine Anziehung über. In der That ist klar, dass, sobald die Luft diesfalls das Vorzeichen ihres Ausdehnungscoëfficienten wechselt, die Erscheinung sich einfach umkehren muss. Ist diese Erklärung richtig, so wird im neutralen Punkte, wo weder Abstossung noch Anziehung stattfindet, die

Verdünnung der Luft eine desto stärkere sein müssen, je mehr man die Temperatur erniedrigt, dagegen eine desto minder starke, je mehr man die Temperatur erhöht, und bei gleichbleibender Verdünnung wird durch Erniedrigung der Temperatur Anziehung, durch Erhöhung derselben Abstossung eintreten. Ob dem so sei, würde sich vielleicht durch einschlägige Versuche ermitteln lassen.

In neuester Zeit hat Thore eine Beobachtung gemacht, welche, von Crookes weiter verfolgt, zu einem höchst interessanten Ergebnisse führte. Als dieser Physiker nämlich in einem Glasgefässe, worin die Luft verdünnt werden konnte, zwei Cylinder neben einander so aufgehängt hatte, dass zwischen ihnen nur ein kleiner Zwischenraum blieb, zeigte sich, dass dieselben bei Annäherung eines Beobachters oder einer anderen Wärmequelle sich um ihre Axe zu drehen anfingen, und zwar drehte sich der rechts befindliche Cylinder in Sinne des Zeigers einer Uhr, der andere im entgegengesetzten Sinne. Dies war der Fall, während die Luft ihre gewöhnliche Dichte hatte. Bei Verdünnung derselben wurde die Drehung schwächer, hörte bei einem gewissen Verdünnungsgrade ganz auf und ging durch weiteres Evacuiren in die entgegengesetzte über. Wenn man, wie es kaum anders möglich ist, die erstere Art der Drehung dadurch erklärt, dass Luft von der vorderen Seite in Folge ihrer Erwärmung vorwiegend zwischen den zwei Cylindern hindurch nach rückwärts strömt und durch Reibung an denselben deren Drehung bewirkt, wird man folgerichtig die letztere Drehungsart im evacuirten Gefässe dadurch erklären müssen, dass Luft von der hinteren Seite vorwiegend zwischen den Cylindern hindurch nach der vorderen Seite strömt, weil jetzt die hier befindliche Luft bei ihrer Erwärmung sich verdichtet. Die Bedingungen dieses Versuches sind von solcher Einfachheit, dass derselbe meines Dafürhaltens schon für sich allein zum Beweise meiner obigen theoretischen Folgerung vollkommen ausreicht.

Eine längst bekannte, aber wenig gewürdigte kosmische Erscheinung glaube ich hier noch erwähnen zu sollen. Es ist an Kometen schon vielfach die Beobachtung gemacht worden, dass ihre ohne Zweifel aus sehr verdünnten Gasen bestehende Nebelhülle und zuweilen auch der wahrscheinlich zum grössten Theile ebenfalls gas- oder dampfförmige Kern auf dem Hinwege zur Sonne sich zusammenzog, oder umgekehrt auf dem Rückwege von derselben sich ausdehnte. Ich habe schon vor langer Zeit diese Erscheinung darauf zurückgeführt, dass überhaupt hinreichend verdünnte Gase sich beim Erwärmen zusammenziehen und beim Erkalten ausdehnen. Der Ausdehnungscoëfficient kometarischer Gasmassen würde demnach, obwohl ihre Temperatur im Allgemeinen nur eine äusserst niedrige sein kann, bei der erwiesenen ausserordentlichen Verdünnung derselben vielleicht in der Mehrzahl der Fälle stark ausgesprochen negativ sein.

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: 98_2a

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

Artikel/Article: Über die Wärmeausdehnung der Gase 757-778