Zur Wärmeausdehnung des Wassers

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1892.)

Bei dem hohen Interesse, welches der eigenthümliche Gang der thermischen Ausdehnung des Wassers in mehrfacher Hinsicht für sich in Anspruch nimmt, dürfte es mir gestattet sein, hier auf eine bemerkenswerthe Folgerung aus Amagat's Versuchen aufmerksam zu machen, welche aus denselben bisher, wie ich glaube, noch nicht gezogen wurde.

Haben p, v, t die gewöhnliche Bedeutung, und heisst a der Ausdehnungscoëfficient in dem Sinne, dass

$$\frac{dv}{dt} = av$$

ist, bedeutet ferner c die Zusammendrückbarkeit und ist sonach

$$\frac{dv}{dp} = -cv,$$

so besteht allgemein die von mir in früheren Aufsätzen vielfach angewendete Beziehung

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

Man sieht, dass, wenn der Ausdehnungscoëfficient einer Flüssigkeit, wie es gewöhnlich der Fall ist, durch Compression abnimmt, ihre Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung zunehmen muss. Nimmt dagegen der Ausdehnungscoëfficient durch Compression zu, so muss die Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung abnehmen; dies ist der Fall bei Wasser in niedriger Temperatur bis 63° Von den zwei bezüglichen sogenannten Anomalien dieser Flüssigkeit erscheint sonach die eine als nothwendige Folge der anderen.

Die erste Anwendung obiger Formel machte ich vor vielen Jahren, um zu zeigen, dass die Temperatur des Dichtemaximums des Wassers durch Druck sich erniedrigen müsse. Soll nämlich, während p und t wechseln, $a = 0$ bleiben, so muss

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

sein, und hieraus folgt mit Benützung der aufgestellten Beziehung:

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

Die Ausdehnungsformel von Rossetti gibt für das Wasser im Dichtemaximum nahe

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{60000}$$

und nach dem jetzt durch Pagliani und Vincentini ermitteltem Gange der Zusammendrückbarkeit c ist für denselben Punkt

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{3000000};$$

hiermit erhält man für die durch Compression bewirkte Verschiebung des genannten Punktes

$$\frac{dp}{dt} = -50,$$

d. h. ein Druck von 50 Atmosphären schiebt das Dichtemaximum des Wassers um 1° abwärts. Ungefähr gleich gross berechnet sich nach Amagat der Druck, welcher durchschnittlich die Temperatur des Minimums der Zusammendrückbarkeit um 1° erniedrigt.

Da für das Wasser bei 63° die Zusammendrückbarkeit ein Minimum wird, so ist dann

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt} = 0;$$

der Werth von $\frac{da}{dp}$ nimmt folglich durch Erhöhung der Temperatur von derjenigen des Dichtemaximums bis auf 63°, also für ein Intervall von 59°, um einen Betrag

$$= \frac{1}{3000000}$$

ab und es ist sonach für dieses Temperaturintervall durchschnittlich

$$\frac{d^2a}{dpdt} = -\frac{1}{177000000}.$$

Hieraus folgt erstens, dass der Quotient $\frac{da}{dt}$ durch Compression abnimmt; die Versuche Amagat's bestätigen dies, indem sie zeigen, dass die Zunahme von a bei Erhöhung der Temperatur desto kleiner ausfällt, je stärker der obwaltende Druck ist. Zweitens ist zugleich die Grösse der Abnahme bestimmt, welche der genannte Quotient durch den Druck einer Atmosphäre erfährt, und es lässt sich daher die Compression angeben, welche erforderlich wäre, um denselben auf Null zu bringen. Es sei P der dies bewirkende Druck, so ergibt sich bei 4°

$$P = \frac{177000000}{60000} = 2950,$$

dem stärksten von Amagat wirklich angewendeten Drucke von 3000 Atmosphären fast gleichkommend.

Es ist eine bekannte, die Wärmeausdehnung des Wassers betreffende Thatsache, dass der Betrag, um welchen der Quotient $\frac{dv}{dt}$ durch eine gleiche Temperaturerhöhung zunimmt, also der zweite Differentialquotient $\frac{d^2v}{dt^2}$, für das ganze Intervall der gewöhnlichen Versuche (zwischen Gefrier- und Siedepunkt) mit steigender Temperatur nicht grösser, sondern kleiner wird. Gleiches gilt demzufolge auch von dem Verlaufe des Quotienten $\frac{da}{dt}$ Man könnte auch dies eine Anomalie nennen.

Bei 30° z. B. findet sich annähernd

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{110000},$$

also viel kleiner als bei 4° Für jene höhere Temperatur wird somit

$$P = \frac{177000000}{110000} = 1610,$$

d. h. um $\frac{da}{dt}$ auf Null zu bringen, reicht bei 30° schon ein Druck von 1610 Atmosphären hin. Der zum Nullwerthe jenes Quotienten gehörige Druck nimmt also mit steigender Temperatur ab, woraus folgt, dass der zugehörige Werth von a für die bezügliche Temperatur bei constantem Drucke ein Maximum ist.

Wenn $\frac{da}{dt}$ verschwindet, so muss man, um $\frac{d^2v}{dt^2}$ auf Null zu bringen, nach der Formel

$$\frac{d^2v}{dt^2} = v\left(a^2 + \frac{da}{dt}\right)$$

den Druck noch um etwas erhöhen, und es ist folglich der zum Maximum von $\frac{dv}{dt}$ gehörige Druck bei 4° und bei 30° um etwas grösser als der für diese Temperaturen berechnete, zum Maximum von a gehörige Druck P. Der Unterschied beläuft sich bei 4°, weil a bei dem bezüglichen Werthe von P durch Compression nicht merklich wächst, auf 26 Atmosphären.

Nach dem Gesagten würde für Wasser unter dem Drucke von 3000 Atmosphären der Quotient $\frac{dv}{dt}$ als Function der Temperatur jedenfalls nahe bei 4° ein Maximum haben und von da an durch Erwärmung abnehmen. Allein es kommt noch in Betracht, dass der oben benützte Werth von $\frac{d^2a}{dp\,dt}$ sich auf Versuche über die Zusammendrückbarkeit gründet, bei denen nur mässig grosser Druck in Anwendung kam. Da aber thatsächlich die Zusammendrückbarkeit durch Compression abnimmt, so wird überhaupt der Einfluss, welchen der Druck einer Atmosphäre auf das Verhalten des Wassers ausübt, desto geringer sein, je grösser der Druck bereits ist, und es wird folglich die Compression, welche nöthig ist, um $\frac{da}{dt}$ auf Null zu bringen, bei 4° und 30° sicher erheblich grösser sein, als zuvor berechnet wurde. Demnach wird man also erwarten müssen, dass bei dem Drucke von 3000 Atmosphären das Maximum von $\frac{dv}{dt}$ nicht auf ungefähr 4°, sondern auf eine entschieden höhere Temperatur fällt, dass somit bei diesem Drucke $\frac{dv}{dt}$ durch Erwärmung von 4° an bis zu einem gewissen Punkte noch wächst und erst weiterhin abnimmt.

Es scheint mir nun, dass die Existenz dieses aus dem bekannten sonstigen Verhalten des Wassers erschlossenen, bei starker Compression erscheinenden Maximums seiner Wärmeausdehnung auch aus den Resultaten der Versuche Amagat's unverkennbar hervorgeht. Folgende Tabelle enthält die von Amagat gefundenen Wärmeausdehnungen pro Grad für die beigefügten Drucke und Temperaturintervalle.[1]

Druck (Atmosphären)	1	1000	2000	3000
0°—10°	0·000012	0·000250	0·000352	0·000383
0°—30°	0·000138	0·000302	0·000382	0·000415
0°—50°	0·000236	0·000347	0·000408	0·000413.

Berechnet man hieraus die Wärmeausdehnungen bei 3000 Atmosphären für die Intervalle 10°—30° und 30°—50° so ist in der Zusammenstellung:

0°—10°	10°—30°	30°—50°
0·000383	0·000431	0·000410

eine anfängliche Zunahme und schliessliche Abnahme der Wärmeausdehnung mit steigender Temperatur bei dem genannten Drucke genügend deutlich ausgesprochen.

[1] Ich entnehme diese Tabelle aus Wied. Beibl. Bd. XII, S. 324.

Aus obiger Tabelle folgt ein gleicher Schluss noch in anderer Weise. Bei der Compression von 2000 auf 3000 Atmosphären nimmt die Wärmeausdehnung zwischen 0° und 10° um 31 Einheiten der sechsten Decimale, zwischen 0° und 50° aber nur um fünf solche Einheiten zu; dies kommt daher, dass sie in der Nähe von 50° schon verhältnissmässig stark durch Compression abnimmt. Da nun dieselbe im ersteren Intervalle bei 3000 Atmosphären stationär wird und ihre weiterhin wahrscheinlich eintretende Abnahme nur eine sehr langsame sein kann, wogegen sie gleichzeitig, wie gesagt, bei 50° in einer starken Abnahme begriffen ist, so ist klar, dass es nur einer weiteren Compression bedürfte, um zu bewirken, dass sie zwischen 30 und 50° nicht nur kleiner ausfiele als bei den mittleren Temperaturen, sondern auch kleiner als zwischen 0° und 10°. Ich halte diesen Schluss für durchaus zwingend und glaube demnach, dass das Auftreten eines Maximums der Wärmeausdehnung des Wassers bei starker Compression durch Amagat's Versuche bereits wirklich erwiesen ist.

Dass der eigenthümliche Verlauf der thermischen Ausdehnung des stark comprimirten Wassers mit dem bekannten gewöhnlichen Verlaufe derselben in Zusammenhang steht, ist schon aus obiger Darlegung ersichtlich. In der That ist der eine wesentlich durch den anderen bedingt, wie folgender Gedankengang näher begründen wird.

Wie erwähnt wurde, ist für das Wasser die Zunahme von a mit steigender Temperatur zuerst eine verzögerte. Da nun diese Grösse in hinreichend hohen Temperaturen, wie bei anderen Flüssigkeiten, auch bei Wasser eine beschleunigte Zunahme zeigt, so muss es selbstverständlich eine Temperatur geben, bei welcher jene anfängliche Verzögerung in eine Beschleunigung übergeht, wo daher der Quotient $\frac{da}{dt}$ ein Minimum und a selbst einen Wendepunkt hat. Bei einer etwas tieferen Temperatur hat auch $\frac{dv}{dt}$ einen Wendepunkt und dieser würde nach der Rossetti'schen Formel ungefähr auf 130° treffen.

Man denke sich nun Wasser unter entsprechendem Drucke bis zur Temperatur des Wendepunktes von a erwärmt, wo also

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

ist. Drückt man die Flüssigkeit dann stärker zusammen, indem man zugleich die Temperatur so regulirt, dass a immer in seinem Wendepunkte und folglich die vorstehende Bedingung erfüllt bleibt, so nimmt nach der bezüglichen Formel

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

der Werth von $\frac{da}{dt}$ ab; er muss daher bei genügender Compression Null werden. Dann ist

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

d. h. hier befindet sich a in einem Halt- und Wendepunkte. Von diesem Zustande aus geht jetzt ein Maximum von a gemäss der Bedingung

$$\frac{d^2a}{dt^2}\,dt + \frac{d^2a}{dp\,dt}\,dp = 0$$

bei Zunahme des Druckes auf tiefere und ein Minimum auf höhere Temperaturen über; ersteres wird daher endlich bis auf niedrige Temperaturen herabgedrückt erscheinen.

Das bezügliche Verhalten des comprimirten Äthers betreffend, dürfte gleichfalls die Bemerkung am Platze sein, dass nach einer von Hirn experimentell ermittelten Formel die Wärmeausdehnung dieser Flüssigkeit bei 25° einen Wendepunkt zeigt. Ein solcher scheint überhaupt bei keiner flüssigen Substanz zu fehlen, obwohl dessen Lage eine sehr verschiedene sein kann.

Die Grösse des Druckes, wodurch nach dem Gesagten neben einem Wendepunkte auf jeder Seite ein Haltpunkt der thermischen Ausdehnung zum Vorschein kommt, hängt natürlich von der Beschaffenheit der bezüglichen Substanz ab; daher kann es Flüssigkeiten geben, bei welchen ein Maximum der Wärmeausdehnung und ein bei höherer Temperatur folgendes Minimum derselben schon unter dem gewöhnlichen Drucke, also in den betreffenden empirischen Ausdehnungsformeln erscheint.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch den Zusammenhang hervorzuheben, welcher zwischen dem Minimum der Zusammendrückbarkeit des Wassers und dem als Hauptanomalie betrachteten Maximum seiner Dichte besteht.

Das Volumen einer Flüssigkeit ist offenbar durch zwei intensive innere Kräfte bedingt: eine ausdehnende Kraft r und eine zusammenziehende Kraft q, deren Differenz dem äusseren Drucke p das Gleichgewicht hält. Man hat sonach

$$p = r - q.$$

Befindet sich die Flüssigkeit in einem Dichtemaximum, so ist bei Erwärmung um dt, weil das Volumen constant bleibt,

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \left(\frac{dq}{dt}\right).$$

Es sei die obwaltende Temperatur diejenige, bei welcher das Dichtemaximum einem nullgleichen Drucke entspricht, so wird für dasselbe $r = q$ und man hat

$$\frac{1}{r}\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{1}{q}\left(\frac{dq}{dt}\right),$$

d. h. die zwei inneren Kräfte nehmen in diesem Falle durch Erwärmung, während das Volumen constant bleibt, in einem gleichen Verhältnisse zu.

Es werde nun das Volumen v der im Dichtemaximum unter nullgleichem Drucke angenommenen Flüssigkeit bei derselben Temperatur um Δv comprimirt. Der dazu nöthige Druck ist, wenn e den Elasticitätsmodul bedeutet, $= \frac{\Delta v}{v} e$ und man hat, wenn die Kräfte r und q durch die Volumverminderung in R und Q übergegangen sind:

$$\frac{\Delta v}{v} e = R - Q;$$

erwärmt man aber die Flüssigkeit zuvor um dt, wobei ihr Volumen v constant bleibt, und drückt man sie erst dann um Δv zusammen, so resultirt die Differentialgleichung

$$\frac{\Delta v}{v}\left(\frac{de}{dt}\right)=\left(\frac{dR}{dt}\right)-\left(\frac{dQ}{dt}\right)$$

Ist Δv klein genug, dass man die comprimirte Flüssigkeit ohne merklichen Fehler als im Dichtemaximum befindlich ansehen kann, so haben die nahegleichen Kräfte R und Q durch die Erwärmung um dt, während das bezügliche Volumen constant blieb, nahe in einem gleichen Verhältnisse zugenommen, und man kann daher

$$\frac{1}{R}\left(\frac{dR}{dt}\right)=\frac{1}{Q}\left(\frac{dQ}{dt}\right)$$

setzen; hieraus folgt aber

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)-\left(\frac{dQ}{dt}\right)=\frac{R-Q}{R}\left(\frac{dR}{dt}\right)$$

und somit ergibt sich aus obigen Formeln die einfache Beziehung

$$\frac{1}{e}\left(\frac{de}{dt}\right)=\frac{1}{R}\left(\frac{dR}{dt}\right),$$

oder, weil man wegen Kleinheit des Unterschiedes R mit r vertauschen kann:

$$\frac{1}{e}\left(\frac{de}{dt}\right)=\frac{1}{r}\left(\frac{dr}{dt}\right),$$

d. h. der Elasticitätsmodul wechselt im Dichtemaximum durch Erwärmung nahe in demselben Verhältnisse wie die innere Ausdehnungskraft und nimmt folglich mit der Temperatur zu. Die Zusammendrückbarkeit, welche nichts anderes als der umgekehrte Elasticitätsmodul ist, nimmt demgemäss mit steigender Temperatur ab und muss dabei endlich ein Minimum werden. Man kann also überhaupt sagen, dass einem Maximum der Dichte jedesmal bei einer höheren Temperatur ein Minimum der Zusammendrückbarkeit vorausgehen muss.

Man darf aber nicht umgekehrt schliessen, dass eine Flüssigkeit, deren Zusammendrückbarkeit durch hinreichendes

Erkalten ein Minimum wird, bei einer tieferen Temperatur auch ein Maximum der Dichte erreichen müsse. Unterhalb des erstgenannten Punktes nämlich nimmt die Grösse a bei allen Temperaturen, und zwar bei den niedrigsten am meisten, durch Compression zu; man kann daher in jedem Falle, wenn a bei dem obwaltenden Drucke durch Erkalten negativ würde, durch blosse Compression bewirken, dass diese Grösse bei allen Temperaturen positiv bleiben muss. Es ist dann also nur die Grösse des Druckes (oder der Verdichtung), was den Eintritt eines Dichtemaximums ausschliesst. Der Grenzdruck, unterhalb dessen ein solches eintreten kann, hängt von der Natur der Substanz ab; es kann daher Flüssigkeiten geben, welche schon bei dem gewöhnlichen Drucke durch Erkalten zwar ein Minimum der Zusammendrückbarkeit, aber kein Maximum der Dichte erreichen. Ein solches könnte diesfalls nur herbeigeführt werden, wenn es möglich wäre, die bezüglichen Substanzen mechanisch auszudehnen oder unter einem negativen Drucke zu erhalten.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass der aufgestellte Zusammenhang auch für feste Körper, also für Substanzen gilt, welche eine mechanische Ausdehnung wirklich zulassen.