

Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

Eine gasförmige oder flüssige Substanz kann in einen Zustand versetzt werden, für welchen, wenn v ihr spezifisches Volumen und p den obwaltenden Druck bedeutet, die Bedingungen

$$\frac{dp}{dv} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

oder, wenn $e = -v \frac{dp}{dv}$ den Elasticitätscoefficienten vorstellt, die Bedingungen

$$e = 0 \quad \text{und} \quad \frac{de}{dv} = 0$$

zugleich erfüllt sind. Der Nullwerth von e ist bei diesem Zustande, welcher der kritische heisst, ein Minimum. Erhöht man die Temperatur der Substanz ein wenig über die kritische, so ist das bei ihrer Zusammendrückung von e erreichte Minimum positiv; umgekehrt wird, wenn man die Temperatur erniedrigt, das Minimum von e negativ und es gibt folglich dann für jede Temperatur zwei verschiedene Werthe von v , für welche $e = 0$ ist; bei dem grösseren derselben ist $\frac{de}{dv}$ positiv und daher p ein

Maximum, bei dem kleineren ist $\frac{de}{dv}$ negativ und daher p ein Minimum. Zwischen dem Maximum und dem Minimum von p oder für negative Werthe von e ist die Substanz bei keinem Volumen bestandfähig; ist ihr Volumen grösser als bei dem Maximum von p , so heisst sie dampfförmig, ist aber ihr Volumen kleiner als bei dem Minimum von p , so heisst sie flüssig.

Wenn bei Compression eines Dampfes dessen Sättigung eintritt, ist sein Elasticitätscoefficient e noch entschieden positiv; man kann sich daher denselben ohne Änderung seiner Aggregatform noch weiter zusammengedrückt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Maximum $= p'$ wird. Bei einem den Werth p' erreichendem Drucke hört seine Bestandfähigkeit absolut auf.

Analog ist für eine Flüssigkeit bei einem gewöhnlichen Siedepunkte ihr Elasticitätscoefficient noch stark positiv; man kann sich daher dieselbe durch Verminderung des äusseren Druckes und dessen Übergang in einen allseitigen Zug, der als ein negativer Druck zu betrachten ist, ohne Änderung der Aggregatform zu einem grösseren Volumen ausgedehnt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Minimum $= p''$ wird. Bei einem algebraisch kleineren Drucke als p'' ist sie absolut nicht bestandfähig. Es ist daher eine Flüssigkeit auch unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestandfähig, wenn dieser Druck kleiner ist als ihre Minimalspannung p'' .

Ein solcher Fall kann allerdings bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorkommen, weil dann p'' negativ ist, während der Dampfdruck nur positiv sein kann. Mit steigender Temperatur t nehmen aber p' und p'' miteinander zu, wobei ihre Differenz $p' - p''$ schliesslich abnimmt, bis sie bei der kritischen Temperatur verschwindet und $p' = p''$ wird; die für gewöhnlich negative Minimalspannung p'' muss daher bei einer gewissen Temperatur unterhalb der kritischen das Vorzeichen wechseln. Da jene mit steigender Temperatur abnehmende Volumdifferenz, für welche bei der Compression eines Dampfes der Druck constant bleibt, erst bei der kritischen Temperatur unendlich klein wird, so ist diese als die höchste Sättigungstemperatur des bezüglichen Dampfes zu betrachten und man kann sonach sagen, dass p' und p'' bei dem kritischen Zustande dem ebenfalls hier eine Grenze erreichenden Sättigungsdrucke gleich sind.

Im kritischen Zustande einer gasförmigen oder flüssigen Substanz ist ihr Elasticitätscoefficient $e = 0$; indem dieser bei constantem Drucke für höhere wie für niedrigere Temperaturen positiv wird, ist jener Nullwerth ein Minimum und somit auch $\frac{de}{dt} = 0$. Demnach bleibt hier die der Bedingung $e = 0$

entsprechende Spannung für das Temperatur-Intervall dt constant; während also für gewöhnlich die beiden der Bedingung $e = 0$ entsprechenden Spannungen p' und p'' mit der Temperatur zunehmen und somit die bezüglichen Differentialquotienten $\frac{dp'}{dt}$ und $\frac{dp''}{dt}$ positiv sind, ist bei der kritischen Temperatur, wo $p' = p''$ wird, zugleich

$$\frac{dp'}{dt} = \frac{dp''}{dt} = 0,$$

d. h. die maximale und die minimale Spannung erreichen hier einen gemeinsamen, dem kritischen Drucke gleichen stationären Grenzwert.

Eine über ihre kritische Temperatur erwärmte Substanz erfülle ein geschlossenes Gefäß von unveränderlichem Rauminhalte und es sei deren Menge so gewählt, dass sie genau die kritische Dichte habe. Lässt man dieselbe bis zu einer beliebigen Tiefe unter die kritische Temperatur erkalten, so nimmt ihre Spannung p ohne Unterbrechung ab, so dass $\frac{dp}{dt}$ fortwährend und insbesondere auch bei der kritischen Temperatur entschieden positiv bleibt; es ist also der Grenzwert des im gedachten Falle bei der kritischen Temperatur beginnenden Sättigungsdruckes nicht stationär. Demnach wird, während bei der kritischen Temperatur der Dampfdruck $p = p''$ ist, durch ein geringes Herabgehen unter dieselbe $p < p''$; es tritt somit jene oben erwähnte Bedingung ein, bei welcher eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestehen kann und es kommt eine solche auch in der That nicht zum Vorschein. Da aber p'' bei hinreichend niedriger Temperatur negativ ist, so muss es eine Temperatur unterhalb der kritischen geben, wo wieder $p = p''$ wird; dies ist der Punkt, bei dessen Überschreitung mit sinkender Temperatur die Flüssigkeit bestandfähig wird und plötzlich zum Vorschein kommt, und wo dieselbe umgekehrt beim Erwärmen vollständig in Dampf übergeht. Diese Temperatur ist also der höchste Siedepunkt der Flüssigkeit, welche dabei noch eine beträchtlich grössere Dichte hat als ihr

Dampf und wo dieselbe, um in solchen verwandelt zu werden, noch einer gewissen Wärmezufuhr bedarf.

Wenn die Menge der Substanz im Gefässe etwas grösser oder kleiner ist, als zuvor angenommen wurde, so hat dies zwar keinen Einfluss auf die höchste Siedetemperatur der Flüssigkeit und den entsprechenden Druck ihres Dampfes, aber der bei der höher liegenden kritischen Temperatur ausgeübte Druck ist dann nicht mehr genau der kritische.
