Zur Elasticität der Gase

von

C. Puschl.

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

Vor nahe 20 Jahren machte Mendelejeff die aus zahlreichen Messungen gewonnene, für die Wärmetheorie bedeutsame Thatsache bekannt, dass Gase, bei denen das Product pv (aus Druck und Volumen) für gewöhnlich durch Verdichtung abnimmt und durch Verdünnung wächst, bei hinreichend niedrigen Drucken sich in dieser Beziehung gerade entgegengesetzt verhalten. Man musste hieraus schliessen, dass das genannte Product, indem es durch Verdünnung zunimmt, sich keineswegs einem unüberschreitbaren Grenzwerthe nähert, sondern ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Nach den bezüglichen, innerhalb der letzten Jahre von Bohr, Fuchs und van der Ven auf verschiedenen Wegen experimentell erhaltenen Resultaten kann über diesen vorher noch für fraglich gehaltenen Punkt gegenwärtig wohl kein Zweifel mehr stattfinden.

Die Luft betreffend findet Fuchs,[1] dass hier das Maximum von pv, und somit eine genaue Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes bei der Temperatur von 0° auf einen Druck von etwa 700 *mm* fällt, also schon durch eine geringe Verdünnung erreicht wird. Mit der Temperatur wird natürlich auch der zu jener Bedingung nöthige Druck wechseln.

Setzt man, wenn t die Temperatur bedeutet, die Wärmeausdehnung:

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

[1] Wied. Annalen, Bd. XXXV, S. 430.

und zugleich den für das Mariotte'sche Gesetz verschwindenden Quotienten:

$$\frac{d(pv)}{dp} = h,$$

so ergibt sich aus letzterer Gleichung durch Differentiation:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp} = ah + pv\frac{da}{dp},$$

woraus für $h = 0$, also bei Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes:

$$\frac{dh}{dt} = pv\frac{da}{dp}$$

folgt. Man sieht, dass die Quotienten $\frac{da}{dp}$ und $\frac{dh}{dt}$ in diesem Falle immer das gleiche Vorzeichen haben.

Da für die Luft unter den gewöhnlichen Umständen der Ausdehnungscoëfficient a durch Verdichtung wächst und durch Verdünnung abnimmt, so ist $\frac{da}{dp}$ und daher auch $\frac{dh}{dt}$ für das Maximum von pv positiv, während $\frac{dh}{dp}$ für dasselbe negativ ist. Lässt man also Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich ausdehnen, bis sie genau das Mariotte'sche Gesetz erfüllt, so wird durch eine Erwärmung derselben $h > 0$, und man muss, wenn diese Grösse constant $= 0$, und das genannte Gesetz erfüllt bleiben soll, das Gas entsprechend zusammendrücken, mit anderen Worten: das Maximum von pv geht mit steigender Temperatur auf grösseren Druck über.

Wenn man ein permanentes Gas (Wasserstoff ausgenommen) stark genug zusammendrückt, so erreicht pv nach Überschreitung eines Wendepunktes, wo nämlich der Quotient $\frac{dh}{dp}$ sein Vorzeichen wechselt und positiv wird, ein wieder dem Mariotte'schen Gesetze entsprechendes Minimum. In dieser Beziehung haben neuestens Versuche von Witkowski[1] für

---

[1] Wied. Beiblätter, Aprilheft 1892.

Luft die wichtige Thatsache ergeben, dass der zum Minimum von pv gehörige Druck bei einer gewissen Temperatur einen grössten Werth hat und von da an mit steigender, wie mit sinkender Temperatur abnimmt. Nach dem a. a. O. enthaltenen Angaben fällt der grösste Werth = 123 Atmosphären auf die niedrige Temperatur von —78°5; bei 16° ist der bezügliche Druck schon auf 79 Atmosphären herabgegangen und bei 100° müsste er (vorausgesetzt, dass dann überhaupt noch ein Minimum von pv einträte) jedenfalls kleiner als 10 Atmosphären sein. Bis auf kleinere Drucke sind die Versuche nicht fortgesetzt.

Da nach dem Gesagten einerseits das Maximum von pv mit steigender Temperatur auf immer grösseren, und andererseits das Minimum von einem tief liegenden Punkte an ebenfalls mit steigender Temperatur auf immer kleineren Druck übergeht, so ist klar, dass beide endlich bei einer gewissen Temperatur auf den gleichen Druck fallen müssen. Hier hat also das genannte Product einen Halt- und Wendepunkt, d. h. von diesem Zustande aus gehen mit sinkender Temperatur ein Maximum und ein Minimum von pv, einen Wendepunkt zwischen sich lassend, auseinander, indem ersteres auf kleineren und letzteres auf grösseren Druck fortrückt. Bei Temperaturen oberhalb dieses Punktes erreicht pv durch Compression kein Maximum und kein Minimum mehr, sondern nimmt mit dem Drucke, nur noch den Wendepunkt zeigend, ununterbrochen zu; das Gas verhält sich dann in dieser Hinsicht wie der Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, welcher seinerseits nach den Versuchen Wroblewski's bei hinreichend erniedrigter Temperatur das gewöhnliche Verhalten der übrigen Gase annimmt.

Demnach gibt es für die Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes nicht nur einen höchsten Druck, sondern auch eine höchste Temperatur, und es bewahrheitet sich hiermit eine bezügliche Folgerung, welche ich[1] einfach auf die Existenz des kritischen Punktes der Gase gegründet hatte.

---

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

Bei der kritischen Temperatur erreicht h durch Compression ein Minimum $= -\infty$. Mit steigender Temperatur geht dieses der Bedingung:

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

entsprechende Minimum, algebraisch wachsend und als Wendepunkt von pv zwischen dessen Maximum und Minimum verlaufend, auf immer grössere Drucke über. Nun geht aber dasselbe in seinem Verlaufe selbstverständlich auch durch den Punkt, wo Maximum und Minimum von pv zusammenfallen, und man sieht also, dass der Druck in diesem Halt- und Wendepunkte des genannten Productes nothwendig grösser sein muss, als der kritische Druck, d. h. für die Luft grösser als 30 Atmosphären. Da nach Witkowski für die Luft bei 100° das Minimum von pv nur bei einem Drucke unter 10 Atmosphären eintreten könnte, so folgt aus dem Gesagten, dass dann ein solches Minimum überhaupt nicht mehr eintritt, dass also die Temperatur des Halt- und Wendepunktes von pv für die Luft niedriger ist, als 100°. Es dürfte daher nicht allzu schwierig sein, die Existenz dieses Punktes experimentell nachzuweisen und dessen Lage annähernd zu bestimmen.

Lässt man von dem Zustande an, wo die zwei Haltpunkte von pv zusammentreffen, bei sinkender Temperatur den Druck so wachsen, dass pv immer in seinem Minimum und somit $h = 0$ bleibt, so muss dabei die Bedingung:

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

erfüllt sein. Bei jener Temperatur nun, wo der Druck für das Minimum von pv seinen grössten Werth erreicht, wird in der vorstehenden Gleichung das Differential $dp = 0$, und folglich auch:

$$\frac{dh}{dt} = 0;$$

nach dem für diesen Quotienten oben aufgestellten Ausdrucke ist dann zugleich:

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

d. h. bei diesem Minimum von pv ist a durch Compression ein Maximum. Dieser Punkt mag der symptotische heissen.

Da bei der kritischen Temperatur das Maximum von a (als unendlich gross) durch den kritischen Druck, das Minimum von pv aber erst nach dessen Überschreitung erreicht wird, so sieht man, dass bei Temperaturen unterhalb der symptotischen der Druck für das Maximum von a kleiner ist, als derjenige für das Minimum von pv, während oberhalb das Gegentheil stattfindet. Nach den von Witkowski mit Luft ausgeführten Versuchen schneiden sich in der That die bezüglichen zwei Druckcurven in dem bezeichneten Sinne und zwar nahe der Temperatur, wo der zum Minimum von pv gehörige Druck den grössten Werth hat; man kann sonach sagen, dass dieselben auch in dieser speciellen Hinsicht meine zuerst in der erwähnten Abhandlung aufgestellten, das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze betreffenden Schlüsse vollauf bestätigen.

Der symptotische Punkt ist auch sonst noch bemerkenswerth. Nach dem Vorigen ist für denselben:

$$\frac{dh}{dt} = 0,$$

einem Minimum von h für constanten Druck entsprechend.[1] Die Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes wird also hier durch Veränderung der Temperatur nicht alterirt. Bei Abnahme des Druckes wird obiger Quotient positiv und bei dessen Zunahme wird er negativ, d. h. der Einfluss einer Temperaturveränderung auf das Verhalten zum Mariotte'schen Gesetze wechselt hier durch Compression das Vorzeichen. Mit jenem Minimum von h verschiebt sich zugleich dieser Zeichenwechsel bei steigender Temperatur auf grösseren und bei sinkender auf kleineren Druck.

---

[1] Bei einem solchen Minimum von h ist jedesmal das Product apv für constante Temperatur ein Maximum.

Vermöge der zwischen der Zusammendrückbarkeit c und dem Ausdehnungscoëfficienten a obwaltenden Beziehung ist im symptotischen Punkte:

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

d. h. die Zusammendrückbarkeit ist hier für constanten Druck ein Maximum. Dasselbe geht für grösseren Druck auf höhere, für kleineren Druck auf tiefere Temperaturen über und trifft hierbei schliesslich den kritischen Punkt, wo c ein Maximum $= \infty$ ist. Bei Drucken ober dem kritischen wächst also c für ein von höherer Temperatur her erkaltendes Gas zuerst, wird ein Maximum und nimmt dann ab; bei Drucken unter dem kritischen wird c kein Maximum mehr, sondern nimmt durch Erkalten bis zur Sättigung des dann als Dampf zu bezeichnenden Gases zu.

Man hatte bisher aus Versuchen mit Gasen, deren kritische Temperatur viel höher liegt als diejenige der Luft, den Schluss gezogen, dass der zum Minimum von pv gehörige Druck fortwährend mit der Temperatur zunehme. In gleicher Weise hält man dafür, der zum Maximum von a gehörige Druck nehme mit der Temperatur fortwährend zu. Ich habe dagegen in einer früheren Abhandlung [1] gefunden, dass, wie für das Minimum von pv, auch für das Maximum von a der Druck mit steigender Temperatur einen grössten Werth erreicht und dann abnimmt. Im Punkte dieses grössten Druckes ist der Beziehung zwischen c und a gemäss:

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

d. h. die Zusammendrückbarkeit c hat hier einen Halt- und Wendepunkt. Bei Abnahme des Druckes geht das entsprechende Maximum von c auf tiefere Temperaturen über, in seinem Verlaufe, wie erwähnt, den symptotischen [2] und schliesslich den

---

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

[2] In diesem Punkte nimmt demgemäss auch für das Maximum von a der Druck mit der Temperatur noch zu, woraus folgt, dass der höchste Druck für dasselbe nothwendig höher ist, als der höchste Druck für das Minimum von pv.

kritischen Punkt treffend, während das Minimum auf immer höhere Temperaturen fortgeht und daher bei einem gewöhnlichen Drucke schon auf eine relativ hohe Temperatur fallen muss.

Denkt man sich also z. B. Luft von ihrem gewöhnlichen Zustande an, für welchen $cp > 1$ ist, bei constantem Drucke p immer stärker erwärmt, so nimmt jenes Product zuerst ab und mit Erreichung des Mariotte'schen Gesetzes wird $cp = 1$; weiterhin wird, indem das Gas nun vom genannten Gesetze entgegengesetzt abweicht, $cp < 1$ und bleibt abnehmend, bis bei einer jedenfalls sehr hohen Temperatur das Minimum eintritt.[1] Mit fortgesetzter Erwärmung nimmt jetzt cp zu, das Gas nähert sich also dem Mariotte'schen Gesetze wieder, und es wird eine immerhin excessiv hohe Temperatur geben, bei welcher die Bedingung $cp = 1$ wirklich eintritt. Demnach würden die Gase, wie bei gewöhnlicher oder niedriger, auch wieder bei ausserordentlich hoher Temperatur das Mariotte'sche Gesetz erfüllen, aber mit dem wesentlichen Unterschiede, dass hier der Einfluss der Wärme auf den Gang der Erscheinungen sich völlig umgekehrt hätte. Die Tragweite dieser Folgerung lasse ich hier unerörtert.

Ist der Druck, unter dem ein Gas steht, um etwas höher als derjenige im Halt- und Wendepunkte von c, so sind Maximum und Minimum der Zusammendrückbarkeit verschwunden; dieselbe nimmt dann fortwährend mit der Temperatur zu,[2] und das bezügliche Gas kommt auf solche Weise der Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes ununterbrochen immer näher.

Da zwischen den Grössen h und c ihrer Bedeutung gemäss die Beziehung:

---

[1] Für Wasserstoff dürfte dieses Minimum schon bei einem gewöhnlichen Drucke nicht besonders hoch liegen und bei mässig starker Compression sogar auf eine gewöhnliche Temperatur fallen.

[2] Diese Zunahme würde bei Wasser in seinem bekannten (bei dem gedachten Drucke tiefer gerückten) Minimum der Zusammendrückbarkeit beginnen. Auch andere flüssige oder feste Körper haben wahrscheinlich ein solches Minimum bei jedenfalls sehr tief unter der kritischen liegenden Temperaturen.

$$h = v(1 - cp)$$

obwaltet, so erhellt aus dem Vorigen, dass h, indem diese Grösse von einem der Bedingung $\frac{dh}{dt} = 0$ entsprechenden Minimum, z. B. vom symptotischen Punkte aus mit der Temperatur zunimmt, endlich ein Maximum werden und dann abnehmen muss. Das Minimum ist für Drucke zwischen dem kritischen (wo es $= -\infty$ ist) und dem symptotischen (wo es $= 0$ wird) negativ, für Drucke ober dem letzteren ist es positiv; das Maximum ist immer positiv.

Durch Compression werden diese zwei Haltpunkte von h einander genähert, indem das Minimum auf höhere, das Maximum auf tiefere Temperaturen übergeht, und schliesslich fallen beide zusammen; dann befindet sich h in einem Halt- und Wendepunkte, für welchen der Druck, wie man leicht sieht, noch höher ist, als für den Halt- und Wendepunkt von c. Ist derselbe durch Compression um etwas überschritten, so nimmt h, ohne einen Haltpunkt zu erreichen, bei steigender Temperatur fortwährend ab,[1] sich auf solche Weise der Bedingung $h = 0$ des Mariotte'schen Gesetzes ununterbrochen nähernd.

Dem bezeichneten Verlaufe der Grösse h entsprechend, muss der Werth von $\frac{d^2h}{dpdt}$ für comprimirte Gase zwischen weiten Grenzen des Druckes und der Temperatur negativ bleiben, während h selbst, sobald es durch Compression sein bezügliches Minimum überschritten hat, zunimmt und also $\frac{dh}{dp}$ positiv ist. Hieran lässt sich eine weitere bemerkenswerthe Folgerung knüpfen.

Bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit nimmt pv durch Compression zu und ist folglich h positiv. Da im gleichen Falle

---

[1] Diese Abnahme beginnt in einem der Flüssigkeit angehörigen Punkte, wo h für constanten Druck ein Maximum (und apv für constante Temperatur ein Minimum) ist; er liegt in derselben relativ hoch und verschiebt sich durch Compression aufwärts.

auch cp durch Compression wächst, so nimmt nach obiger Formel h ab und ist also $\frac{dh}{dp}$ negativ.

Denkt man sich die Flüssigkeit unter ihrem kritischen Drucke von einer gewöhnlichen Temperatur an bis zur kritischen erwärmt, so wird $h = -\infty$; es wurde daher eine Temperatur überschritten, bei welcher $h = 0$, nämlich pv ein Minimum[1] und $\frac{dh}{dp}$ positiv ist. Bei jener entsprechend tieferen Temperatur, wobei $\frac{dh}{dp} = 0$ wird, ist h durch Druck ein Maximum. Da für dieses, wie man sieht, $\frac{d^2 h}{dp\, dt}$ positiv ist, so geht dasselbe durch stärkeren Druck auf höhere Temperaturen über.

Es ist also möglich, von hier an bei steigender Temperatur den Druck so zu reguliren, dass h immer in seinem Maximum bleibt, und man kann diese Bedingung mit Überschreitung der kritischen Temperatur bis in den Gaszustand hinein festhalten. Da für stark comprimirte Gase bei Temperaturen weit ober der kritischen der Quotient $\frac{d^2 h}{dp\, dt}$ negativ ist, so muss derselbe während des entsprechenden Verlaufes bei einer bestimmten Temperatur[2] das Vorzeichen wechseln; in diesem Punkte nun hat der zum Maximum von h gehörige Druck einen grössten Werth erreicht und nimmt weiterhin mit steigender Temperatur ab.

---

[1] Es ist dies eben jenes Minimum, welches, durch stärkeren Druck auf höhere Temperatur verschoben, endlich im Gaszustande der bezüglichen Flüssigkeit erscheint.

[2] Dieselbe liegt ober der kritischen, weil bei dieser der genannte Quotient, wie man sich leicht überzeugt, noch positiv ist. Bei dessen Nullwerth hat das Product:

$$p \frac{dv}{dt} = apv,$$

durch Compression abnehmend, einen Wendepunkt, d. h. es ist daselbst:

$$\frac{d^2 (apv)}{dp^2} = 0.$$

Indem hiernach das Maximum von h für den Gaszustand von einem gewissen Punkte an bei Erwärmung auf immer kleineren, das Minimum dagegen, wie schon anfangs erwähnt wurde, vom kritischen Punkte an auf immer grösseren Druck übergeht, so müssen beide endlich bei einer schon hohen, diejenige des Halt- und Wendepunktes von pv übersteigenden Temperatur auf den gleichen Druck zusammentreffen; hier hat also h einen Halt- und Wendepunkt, für welchen:

$$\frac{dh}{dp} = \frac{d^2h}{dp^2} = 0$$

ist. Bei Temperaturen unter diesem Punkte erreicht h durch Compression nach seinem Minimum ein Maximum, bei Temperaturen ober demselben sind diese zwei Wendepunkte von pv verschwunden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Maximum von h, welches die permanenten Gase erst bei starker Compression erreichen, von den Flüssigkeiten in ihrem gewöhnlichen Zustande bei der entsprechenden Verdichtung derselben bereits überschritten ist.[1]

Zur Ergänzung des Vorigen erscheint es nahe liegend, auch kurz den Gang zu betrachten, welchen die Zusammendrückbarkeit c eines Gases befolgt, wenn man es comprimirt während seine Temperatur constant bleibt.

Für gewöhnlich nimmt c bei den Gasen durch Compression der annähernden Geltung des Mariotte'schen Gesetzes

---

[1] Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass das Product apv bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten durch Compression wächst, während es bei stark comprimirten Gasen, von seinem bezüglichen Maximum sich entfernend, abnimmt. Hieraus folgt, dass dasselbe bei letzteren sich einem Minimum nähert, welches die Flüssigkeiten für gewöhnlich schon überschritten haben, und dieser Umstand spricht dafür, dass auch a selbst, bei Flüssigkeiten und Gasen durch hinreichende Compression abnehmend, jedesmal einem Minimum zugeht, welches aber bisher, wie es scheint, noch bei keiner Substanz experimentell erreicht worden ist. Der dazu nöthige Druck ist auch stets weit höher als derjenige, welcher bei derselben Temperatur h zu einem Maximum macht. Auf die besondere Wichtigkeit der Folgerungen, die sich aus der Existenz eines Minimums von a ergeben würden, habe ich schon früher aufmerksam gemacht.

gemäss, nahe im umgekehrten Verhältnisse des Druckes ab, und bei sehr hohen Drucken bis zu demjenigen von 3000 Atmosphären wird die Abnahme eine noch schnellere; es bleibt also $\frac{dc}{dp}$ fortwährend negativ. Dies ändert sich erst, wenn man die Temperatur hinreichend erniedrigt.

Es sei die Temperatur, bei welcher ein Gas comprimirt wird, die kritische. So lange der Druck nur gering ist, nimmt bei dessen Zunahme c auch jetzt noch schnell ab; setzt man aber die Compression weit genug fort, so wird mit Erreichung des kritischen Druckes $c = \infty$, und hat also nach Überschreitung eines Minimums bis zu diesem Maximum zugenommen.

Zwischen den zwei Haltpunkten von c ist $\frac{dc}{dp}$ positiv. Da ein solcher Werth bei Temperaturen weit ober der kritischen nicht mehr vorkommt, so muss das Druckintervall zwischen jenen zwei Punkten durch Erwärmung verschwinden, so dass sie bei einer gewissen Temperatur zusammenfallen. Im Punkte dieser Coincidenz ist, wie man sieht, $\frac{d^2 c}{dpdt}$ negativ und folglich geht von hier aus bei sinkender Temperatur das Minimum von c auf kleineren und das Maximum auf grösseren Druck über.

Da im kritischen Punkte $\frac{dp}{dv} = 0$ ist, so muss von da aus für das Maximum von c der Druck im Gegentheil mit der Temperatur zunehmen, also $\frac{d^2 c}{dpdt}$ positiv sein; es tritt folglich im Verlaufe dieses Maximums eine Temperatur ein, bei welcher der genannte Quotient sein Vorzeichen wechselt, wo also:

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

und daher vermöge der zwischen c und a bestehenden Connexion auch:

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

ist, welche Bedingung einem Wendepunkte von a entspricht. Der zum Maximum von c gehörige Druck hat in diesem Punkte einen grössten Werth und nimmt von da an nach beiden Seiten hin ab. Von der Coincidenz mit dem Minimum ausgehend, wo $\frac{d^2a}{dp^2}$ positiv ist, trifft also das Maximum von c in seinem Verlaufe bei sinkender Temperatur zuerst einen Wendepunkt und schliesslich (im kritischen Punkte) das Maximum von a.

Minimum und Maximum von c müssen jedenfalls zwischen Maximum und Minimum von pv liegen. Da die Luft bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb des letzteren Intervalles nur wenig vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, so muss für dieselbe die Temperatur, bei welcher die erstgenannten zwei Punkte zusammenfallen und dann verschwinden, noch eine niedrige sein; bei der Kohlensäure wird sich nach der Lage ihrer kritischen Temperatur der Verlauf derselben gewiss unschwer verfolgen lassen.