

Von Scherer's Analysen scheint mir die des basenfreien Schleims, den er mit Essigsäure fällte, von besonderer Wichtigkeit zu sein, und nur diese Analyse lässt sich mit der meinigen vergleichen. Aber es stellt sich auch hier eine so grosse Abweichung heraus, dass ich es für zweifelhaft halten muss, ob es bis jetzt überhaupt schon gelungen ist, völlig reinen Schleimstoff darzustellen. Möglicherweise existiren verschiedene schleimige Materien, die in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen wie die Leimarten.

Das Verhalten verschiedener Dämpfe bei der Expansion und Compression.

Von

Prof. Dr. Zeuner.

Der so eben erschienene zweite Band von Regnault's „Relation des expériences etc.“ ist für die weitere Ausbildung der „mechanischen Wärmetheorie“, speziell der Lehre von den Dämpfen, von grösster Bedeutung, denn die Regnault'schen Beobachtungsergebnisse werden gewiss in Verbindung mit den mathematischen Ausdrücken, welche die neue Wärmelehre gibt, zu den wichtigsten Entdeckungen führen.

Bis jetzt war nur die Möglichkeit gegeben, die auf das Verhalten der Dämpfe bezüglichen Formeln der mechanischen Wärmetheorie auf den Wasserdampf anzuwenden, da nur für solchen Dampf die nöthigen Unterlagen, die wir ebenfalls Regnault zu verdanken haben, vorhanden waren; die Anwendung

der Formeln bei Wasserdampf führten aber auch Clausius und Rankine unmittelbar zu der interessanten Entdeckung, „dass der gesättigte Wasserdampf ohne Beimischung von Wasser sich bei der Expansion, wenn Wärme weder zu- noch abgeleitet wird, theilweise niederschlägt und dass er umgekehrt unter gleichen Verhältnissen bei Compression in den überhitzten Zustand übergeht.“

Diese Entdeckung, die übrigens durch Hirn's Versuche ihre Bestätigung fand, war von grossem Werthe, denn sie zeigte, dass die Ansichten, die man bis dahin über das Verhalten des Wasserdampfes im Cylinder der Dampfmaschine ausgesprochen hatte, als unrichtig zu verwerfen seien, und dass es sich nöthig macht, Pambour's Theorie der Dampfmaschine, wenigstens dessen Darlegungen, die sich auf die Expansionswirkung des Dampfes beziehen, zu corrigiren.

Diejenige Gleichung der neuen Wärmelehre, welche auf die genannte Entdeckung führte, gilt vermöge ihrer Ableitung für jede Art von Dämpfen, es unterliegt daher jetzt, nachdem Regnault's Versuchsergebnisse über eine ganze Reihe anderer Dämpfe vorliegen, keiner Schwierigkeit, zu untersuchen, ob diese Dämpfe bei der Expansion und Compression das gleiche Verhalten wie der Wasserdampf zeigen; der erste weitere Schritt in dieser Beziehung ist nun in neuester Zeit von Hirn gethan worden und hat auch sogleich auf ein sehr merkwürdiges Resultat geführt. Hirn*) zeigt nämlich, indem er die Formel

*) Hirn. Confirmation expérimentale de la seconde proposition de la Théorie mécanique de la chaleur et des équations qui en découlent.

Cosmos. XII Année, 22^e vol. p. 413.

von Clausius und die entsprechenden Resultate der Regnault'schen Versuche auf Aether anwendet, an einem speziellen Beispiele, dass die Aetherdämpfe im Vergleich zu Wasserdämpfen gerade das umgekehrte Verhalten zeigen, d. h. „der reine „gesättigte Aetherdampf ohne Beimischung von flüssigem Aether geht bei der Expansion, wenn Wärme „weder zu- noch abgeleitet wird, in den überhitzten „Zustand über, während bei der Compression unter „denselben Verhältnissen eine theilweise Condensation „stattfindet.“

Diese Angabe von Hirn, die übrigens durch die folgenden allgemeinen Betrachtungen vollständige Bestätigung findet, zeigt, dass man zwei verschiedene Arten von Dämpfen unterscheiden kann; solche, die sich bei der Expansion und Compression wie Wasserdämpfe, und solche, die sich wie Aetherdämpfe verhalten. Die neuen Regnault'schen Versuche geben das Mittel an die Hand, noch für sechs andere Dampfarten und zwar für Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzin zu entscheiden, wie sie sich in der genannten Beziehung verhalten; der Zweck dieser Zeilen ist theils, dieses Verhalten näher darzulegen, theils zu zeigen, dass für alle Dämpfe eine gewisse Temperaturfunktion existirt, aus deren Form man ohne alle weitem Rechnungen die soeben bezeichnete Frage beantworten kann. Regnault leitet aus seinen Versuchen für jeden der genannten Dämpfe zwei empirischen Formeln ab. Die eine derselben gibt als Funktion der Temperatur t (Celsius) die sogenannte Gesamtwärme X an, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0° zuge-

führt werden muss, um dieselbe unter constantem Drucke, der dem der Temperatur t entsprechenden Dampfdrucke gleich ist, vollständig in Dampf zu verwandeln. Bei diesem Vorgange beginnt aber die Dampfbildung erst nachdem die Flüssigkeit die Temperatur t erreicht hat. Die zweite Regnault'sche Formel gibt nun die Wärmemenge, die erforderlich ist, die Flüssigkeit erst von 0° auf t° zu erwärmen; in der Folge mag diese Wärmemenge mit q bezeichnet werden. Ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, so besteht übrigens die Beziehung

$$= b \int_0^t c dt \quad (1)$$

Die Differenz $X - q$ ist die sogenannte „Verdampfungswärme“ (latente Wärme), die in der Folge mit r bezeichnet wird und stellt die Wärmemenge dar, welche der Flüssigkeit von der Temperatur t zugeführt werden muss, um sie bei constantem Drucke in Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln.

Die Gesamtwärme X und die Wärmemenge q soll man nach Regnaults Angaben für die verschiedenen Dämpfe nach folgenden Formeln berechnen.

Wasserdämpfe:

$$X = 606,5 + 0,305 t$$

$$q = t + 0,00002t + 0,0000003t^2$$

Aetherdämpfe:

$$X = 94,00 + 0,4500t - 0,0005555t^2 \quad (\text{Relation des expériences. S. 829})$$

$$q = 0,5290t + 0,0002959t^2 \quad (\text{S. 276})$$

Schwefelkohlenstoffdämpfe:

$$X = 90,00 + 0,14601t - 0,0004123t^2 \quad (\text{S. 811})$$

$$q = 0,2352t + 0,0000815t^2 \quad (\text{S. 275})$$

Chlorkohlenstoffdämpfe:

$$X = 52,00 + 0,1462t - 0,000172t^2 \text{ (S. 857)}$$

$$q = 0,1980t + 0,0000906t^2 \text{ (S. 282.)}$$

Chloroformdämpfe:

$$X = 67,00 + 0,1375t \text{ (S. 849)}$$

$$q = 0,2323t + 0,0000507t^2 \text{ (S. 277)}$$

Acetondämpfe:

$$X = 140,50 + 0,3664t - 0,000516t^2 \text{ (S. 865)}$$

$$q = 0,5064t + 0,0003965t^2 \text{ (S. 284)}$$

Alkoholdämpfe:

Für Alkohol gibt Regnault keine Formel für die Gesamtwärme, sondern stellt auf S. 819 die einzelnen Werthe, die einer graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse entnommen sind, in einer Tabelle zusammen. Für die Wärmemenge q aber soll die Formel: $q = 0,5475t + 0,001122t^2 + 0,00000221t^3$ (S. 271) benutzt werden.

Diese Angaben in Verbindung mit den Formeln der mechanischen Wärmetheorie führen nun in folgender Weise auf die angezeigte Temperaturfunktion.

Befindet sich in einem Gefässe ein Gemisch von M Kilogr. Flüssigkeit und Dämpfen und sind davon m Kilogr. dampfförmig; ist ferner t die Temperatur nach Celsius und T die absolute Temperatur, die zu ersterer in der Beziehung $T = 273 + t$ steht, so gilt, wenn während einer unendlich kleinen Volumenänderung von aussen die Wärmemenge dQ zugeführt wird und wenn dabei die Masse einen Druck überwindet, der ihrer Spannung gleich ist, die Gleichung:

$$dQ = Mcdt + d(mr) - \frac{mr}{T} dt$$

welche Gleichung zuerst in dieser Form von Clausius*)

*) Poggendorff's Annalen. B. 79 u. 97; s. auch meine Schrift: »Grundzüge der mech. Wärmetheorie.« S. 105.

gegeben wurde; der Werth c ist, wie oben, die spezifische Wärme der Flüssigkeit und r die der Temperatur t entsprechende Verdampfungswärme.

Wird nun während der Volumenveränderung Wärme weder zu- noch abgeleitet, so ist $dQ = 0$ und vorstehende Gleichung geht, wenn man rechts noch mit T dividirt, in folgende über:

$$0 = M \frac{cdt}{T} + d \left(\frac{mr}{T} \right)$$

Bezeichnet man ferner die in der Gewichtseinheit Mischung enthaltene Flüssigkeitsmenge mit μ , so folgt ferner:

$$\mu M = M - m$$

und daher statt vorstehender Gleichung:

$$d \left(\frac{\mu r}{T} \right) = \frac{cdt}{T} + d \left(\frac{r}{T} \right)$$

Ist nun t_1 die Anfangs- und t_2 die Endtemperatur; ist ebenso μ_1 die in der Gewichtseinheit Mischung enthaltene Flüssigkeitsmenge im Anfange und μ_2 diejenige am Ende, so ergibt sich durch Integration:

$$\frac{\mu_2 r_2}{T_2} - \frac{\mu_1 r_1}{T_1} = \frac{r_2}{T_2} - \frac{r_1}{T_1} + \int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{T}$$

Im vorliegenden Falle soll aber vorausgesetzt werden, dass im Anfange der Volumenveränderung nur reiner gesättigter Dampf ohne Beimischung von Flüssigkeit vorhanden sei (es sei also $\mu_1 = 0$); die letzte Gleichung gibt daher nach einfacher Umformung die Flüssigkeitsmenge μ_2 , die in Folge der Volumen- und der daraus hervorgehenden Temperaturveränderung entstanden ist:

$$\frac{\mu_2 r_2}{T_2} = \left(\frac{r_2}{T_2} + \int_0^{t_2} \frac{cdt}{T} \right) - \left(\frac{r_1}{T_1} + \int_0^{t_1} \frac{cdt}{T} \right) \quad (2)$$

Sobald nun diese Gleichung einen positiven Werth

für μ_2 ergibt, findet in Folge der Volumenveränderung eine theilweise Condensation statt; während ein negativer Werth von μ_2 darauf hindeutet, dass die Dämpfe in den überhitzten Zustand übergehen.

Bei der Expansion findet jederzeit eine Temperaturabnahme, bei der Compression eine Zunahme statt; die Gleichung (2) lehrt daher, dass die Temperaturfunktion

$$\frac{r}{T} + \int \frac{cdt}{T}$$

bei vorliegender Frage die entscheidende ist. Wächst der Werth dieser Funktion mit der Temperatur, so überhitzt sich der Dampf bei der Expansion, während bei der Compression eine theilweise Condensation stattfindet.

Nimmt hingegen der Werth dieser Funktion mit wachsender Temperatur ab, so tritt die Condensation bei der Expansion und die Ueberhitzung bei der Compression ein. Nach Regnault's Angaben lässt sich nun leicht der Werth dieser Funktion für verschiedene Temperaturen berechnen, denn man hat nur die Gesamtwärme X und die Wärmemenge q zu kennen nöthig, um die Werthe $\frac{r}{T} = \frac{X-q}{T}$ und den Werth des Integrales

$$\int \frac{cdt}{T} = \int \frac{dq}{T}$$

bestimmen zu können. So ist z. B. für Alkoholdämpfe nach Obigem:

$q = 0,5475 t + 0,001122 t^2 + 0,00000221 t^3$, woraus sich leicht ergibt:

$$\int \frac{cdt}{T} = 0,42827 \log_n T - 0,001370 T + 0,00000331 T^2$$

Benutze ich ferner die von Regnault in einer beson-

der Tabelle angegebenen Werthe der Gesamtwärme X für Alkoholdämpfe, wie sie in der zweiten Columné der folgenden Zusammenstellung angegeben sind, so ergeben sich nach vorstehenden Bemerkungen leicht die Werthe der übrigen Columnen:

Alkoholdämpfe:

t	X	q	r	$\frac{r}{T}$	$\int \frac{cdt}{T}$	$\frac{r}{T} + \int \frac{cdt}{T}$
0	236.5	0.00	236.50	0.8663	2.2750	3.1413
20	252.0	11.42	240.58	0.8211	2.3153	3.1364
40	262.0	23.84	238.16	0.7609	2.3563	3.1172
60	265.0	37.37	227.63	0.6836	2.3981	3.0817
80	265.2	52.11	213.09	0.6036	2.4411	3.0447
100	267.3	78.18	189.12	0.5070	2.4854	2.9924

Die Werthe der letzten Columné nehmen mit wachsender Temperatur ab und daher folgt nach dem vorhin Angegebenen, dass die Alkohldämpfe zu denjenigen Dämpfen gehören, die sich bei der Expansion theilweise condensiren, hingegen bei der Compression in den überhitzten Zustand übergehen, vorausgesetzt, die Dämpfe befinden sich im Anfange im gesättigten Zustande, ohne Beimischung von flüssigem Alkohol und die Volumenveränderung geschehe ohne Wärmez- und Wärmeableitung. In gleicher Weise könnte ich nun auch für die übrigen von Regnault untersuchten Dampfarten Tabellen berechnen und daraus auf deren Verhalten in der genannten Beziehung schliessen. Zur Beantwortung der vorgelegten Frage bietet sich aber hier ein weit einfacheres Mittel, da Regnault für die übrigen Dämpfe Formeln zur Berechnung der Gesamtwärme X aufgestellt hat und

sich daher die Frage, ob der Werth der Temperaturfunktion

$$\frac{r}{T} + \int \frac{cdt}{T}$$

die ich vorübergehend mit z bezeichnen will, mit wachsender Temperatur zu- oder abnimmt, direct entscheiden lässt.

Setzt man in der Formel

$$z = \frac{r}{T} + \int \frac{cdt}{T}$$

die Verdampfungswärme $r = X - q$ und überdiess $cdt = dq$ und differentirt, so folgt:

$$dz = \left(T \frac{dX}{dt} - X + q \right) \frac{dT}{T^2}$$

Der Werth von z nimmt offenbar mit wachsender Temperatur zu, wenn der Ausdruck auf der rechten Seite der letzten Gleichung positiv ist; während z abnimmt, wenn der Ausdruck negativ ist. Da aber das Vorzeichen offenbar nur von dem in der Parenthese stehenden Ausdrücke abhängt, so handelt es sich zur Entscheidung der vorliegenden Frage nur darum, für die verschiedenen Dämpfe die Temperaturfunktion:

$$T \frac{dX}{dt} - X + q$$

die kurz mit $F(t)$ bezeichnet werden soll, aufzustellen und das unterliegt für diejenigen Dämpfe, für welche Regnault die Grössen X und q als Funktionen der Temperatur angegeben hat, keinen Schwierigkeiten.

Man erhält für die verschiedenen oben bezeichneten Dämpfe folgende Formeln:

Wasserdämpfe:

$$F(t) = - 523,24 + t + 0,00002 t + 0,0000003 t^2$$

Aetherdämpfe:

$$F(t) = + 28,85 + 0,2257 t - 0,0002596 t^2$$

Schwefelkohlenstoffdämpfe:

$$F(t) = - 50,139 + 0,0101 t - 0,0003308 t^2$$

Chlorkohlenstoffdämpfe:

$$F(t) = - 12,087 + 0,1041 t - 0,000081 t^2$$

Chloroformdämpfe:

$$F(t) = - 29,462 + 0,2323 t + 0,0000507 t^2$$

Acetondämpfe:

$$F(t) = - 40,473 + 0,2247 t - 0,000119 t^2$$

Ein Blick auf diese Formeln lehrt nun, dass für alle die angegebenen Dämpfe, mit Ausnahme der Aetherdämpfe für die Temperaturen, innerhalb der Grenzen, zwischen denen die empirischen Formeln von Regnault gültig sind, die Temperaturfunction

$$F(t) = T \frac{dX}{dt} - X + q$$

auf negative Werthe führt, dass also nach unsern Entwicklungen für diese Dämpfe die Werthe der Temperaturfunction

$$z = \frac{r}{T} + \int \frac{cdt}{T}$$

mit wachsender Temperatur abnehmen, wie sich das vorhin auch für Alkoholdämpfe ergeben hat.

Man erkennt auch aus den Formeln, dass vorzüglich das erste, nicht mit t behaftete Glied die Entscheidung gibt. Diese Bemerkung erlaubt uns, auch noch für andere Dämpfe, nämlich die Benzindämpfe, das Verhalten in der genannten Beziehung festzustellen. Für Benzindampf gibt nämlich Regnault nur die Formel für die Gesamtwärme X und zwar soll man für diesen setzen (s. S. 835.)

$$X = 109,0 + 0,2443 t - 0,0001315 t^2$$

Die Wärmemenge q hingegen ist nicht bestimmt worden; Regnault gibt nur an, dass die mittlere spezifische Wärme des flüssigen Benzins zwischen 0° und 24° zu 0,443 anzunehmen sei.

Mache ich die sehr wahrscheinliche Voraussetzung, dass die Wärmemenge q durch die Gleichung

$$q = at + bt^2$$

wie bei den andern Dämpfen bestimmt ist, wobei a und b constante Grössen darstellen, die noch zu ermitteln sind, so folgt für Benzindämpfe unsere Temperaturfunktion $F(t)$:

$$F(t) = -42,306 + (a - 0,0718)t + (0,0001315 + b)t^2.$$

Da nun a jedenfalls nahezu 0,443 und b sehr klein ist, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass auch für Benzindämpfe der Werth von $F(t)$ für die zulässigen Temperaturen negativ ausfällt. Fasst man schliesslich die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ist als erwiesen zu betrachten, dass sich die Dämpfe von Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton und ohne Zweifel auch von Benzin bei der Expansion und Compression, wie Wasserdämpfe verhalten; d. h. gesättigte Dämpfe dieser Art schlagen sich bei der Expansion theilweise nieder und gehen bei der Compression in den überhitzten Zustand über, vorausgesetzt, dass die Dämpfe anfangs frei von Flüssigkeit sind und dass während der Volumenveränderung von aussen Wärme weder zu- noch abgeleitet wird.

„Von allen bis jetzt näher bekannten Dämpfen machen aber die Aetherdämpfe allein eine Ausnahme; bei diesen findet die Ueberhitzung bei der Expansion, und die theilweise Condensation bei der Compression statt.“

Eine Erklärung dieses abweichenden Verhaltens des Aether's lässt sich nicht geben, da überhaupt das innere Wesen der Dämpfe noch viel zu wenig bekannt ist. Jedenfalls verdienen die Aetherdämpfe eine gründlichere Untersuchung, da sie auch in anderer Beziehung in ihrem Verhalten von dem der Wasserdämpfe abweichen, wie u. A. aus den Untersuchungen Regnault's über die Expansivkraft verschiedener Dämpfe hervorgeht. Regnault hebt ausdrücklich hervor, welchen Schwierigkeiten er bei den verschiedenen Experimenten wegen des eigenthümlichen Verhaltens des Aethers begegnete.

N o t i z e n.

Ueber den Satz III in Herrn Hug's mathematischen Mittheilungen vom 1. Aug. 1862.

Fasst man den genannten Satz mit seiner consequenten Ergänzung (IV g) zusammen, so behauptet der Verf., dass der absolute Werth von $f(x)$ stets Null zu seinem Minimum habe, wenn diese Function f des Arguments x für alle imaginären und reellen Werthe des Arguments analytisch definirbar ist. Da er aber zum Beweise abgeleitete Functionen anwendet, so zeigt er eigentlich nur, dass, wenn der absolute Werth von $f(x)$ eine positive Zahl zum allerkleinsten Minimum hat, der betreffende Zweig der Function an der Minimumsstelle die Anwendung der Taylor'schen Formel versagt, — oder noch schärfer, — dass, wenn a denjenigen Werth des Arguments x bezeichnet, für den ein gewisser Zweig der Function dem absoluten Werthe von $f(a)$ das allerniedrigste positive Mini-